

Y
N°
N. Dierckx

91

T H E S E

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES D'ORSAY

UNIVERSITE DE PARIS

pour obtenir le titre de Docteur de l'Université
(mention Sciences)

par

Alain ROUAULT

Thèse : Contribution à l'étude des carbures Cr_7C_3 ,
 Mn_7C_3 , Fe_7C_3 et des cémentites au manganèse
et au chrome.

Soutenue le

1970

devant la Commission d'Examen

Président : M. A. MICHEL

Examineurs : Mme P. HERPIN

M. C. MAZIERES

M. R. FRUCHART



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551621_0010

T H E S E

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES D'ORSAY

UNIVERSITE DE PARIS

pour obtenir le titre de Docteur de l'Université
(mention Sciences)

par

Alain ROUAULT

Thèse : Contribution à l'étude des carbures Cr_7C_3 ,
 Mn_7C_3 , Fe_7C_3 et des cémentites au manganèse
et au chrome.

Soutenue le

devant la Commission d'Examen

Président : M. A. MICHEL

Examineurs : Mme P. HERPIN

M. C. MAZIERES

M. R. FRUCHART



Je prie Monsieur le Professeur André MICHEL, Directeur du Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique de Vitry, d'accepter l'expression de ma respectueuse reconnaissance pour l'intérêt qu'il a toujours manifesté à mon travail.

J'assure Madame HERPIN de ma profonde gratitude pour ses conseils et l'accueil bienveillant qu'elle m'a réservé.

Qu'il me soit permis d'adresser mes remerciements à Monsieur MAZIERES, Maître de Conférences à la Faculté d'Orsay, qui a accepté de faire partie de mon Jury de thèse.

Je tiens à exprimer ici ma reconnaissance à Monsieur Robert FRUCHART, Maître de Recherche au C.N.R.S., qui, par ses conseils de chaque jour, m'a guidé dans cette étude.

Je remercie Monsieur SPINAT pour son aide efficace et amicale, ainsi que tous mes camarades du laboratoire.

INTRODUCTION : Rôle stabilisant du manganèse. Analogie des systèmes Fe-C et Mn-C.

- Données bibliographiques sur les systèmes :

(Fe-C
)
(Mn-C
)
) Cr-C

CHAPITRE I : Evolution structurale des carbures Cr_7C_3 et Mn_7C_3

- I - Données bibliographiques relatives au carbure Mn_7C_3 et son évolution thermique.
- II - Détermination du groupe de symétrie de Mn_7C_3
- III - Schéma structural de Mn_7C_3 proposé par Bouchaud et Fruchart
- IV - Etude de l'évolution thermique de Cr_7C_3
 - A - Introduction
 - B - Données expérimentales

CHAPITRE II : Affinement de la structure de Cr_7C_3

- I - Introduction : différences essentielles entre les trois types :
 - Ru_7B_3
 - Cr_7C_3 (Westgren)
 - Mn_7C_3 (Bouchaud et Fruchart)
- II - Préparation des cristaux
- III - Appareillage
- IV - Etude aux rayons X
 - A - Mise en évidence d'une macle dans Mn_7C_3
 - B - Mise en évidence d'une macle dans Cr_7C_3
- V - Mesure des intensités
- VI - Détermination du groupe de symétrie

- VII - Affinement
 - A - Calculs
 - B - Description de la structure de Cr_7C_3
- VIII - Description de la macle
- IX - Discussion
- X - Comparaison des structures types Ru_7B_3 et Cr_7C_3
- XI - Cr_7C_3 basse température.

CHAPITRE III : Etude magnétique des cémentites au chrome et au manganèse.

Introduction

- I - Préparation de la cémentite
- II - Préparation des cémentites substituées
 - A - Mode de préparation
 - B - Mécanisme de formation
- III - Etude des cémentites substituées au chrome et au manganèse.
 - A - Etude cristallographique
 - B - Etude thermomagnétique
 - C - Moment magnétique de la cémentite substituée
 - 1) Description de l'appareillage
 - 2) Variation du moment magnétique à saturation.
- IV - Conclusions
- V - Interprétation des propriétés magnétiques des cémentites substituées au Mn et au Cr.

CONCLUSIONS GENERALES.

I N T R O D U C T I O N

Le manganèse constitue un élément d'addition important dans les traitements d'élaboration de la fonte et d'affinage des aciers. Il joue un rôle de désoxydant et de désulfurant, mais aussi il améliore les propriétés mécaniques en stabilisant les carbures.

Ce rôle stabilisant du manganèse a été mis à profit à plusieurs reprises au cours de ces dernières années dans le but de faciliter la détermination de la structure des carbures peu stables thermiquement et qui, de ce fait, n'avaient pu être identifiés jusqu'ici. Successivement, la structure du carbure de Hägg Fe_5C_2 (1) isomorphe du carbure Mn_5C_2 et la structure du carbure Eckstrom et Adcock "FeC" isomorphe de Mn_7C_3 (2) furent déterminées au laboratoire. La généralisation de cette méthode de stabilisation par le manganèse a été appliquée également avec succès aux cas de carbures ternaires. Elle a permis de faire progresser l'étude des carbosiliciures de fer, composés instables de structures particulièrement complexes (3).

Le résultat essentiel de ces diverses études a été de mettre en relief l'analogie des systèmes manganèse-carbone et fer-carbone qui, assez curieusement, n'avait jamais été soupçonnée jusqu'ici. Au cours de ces travaux, la structure de Mn_7C_3 , proposée par Westgren, fut remise en question. Ce carbure, mal cristallisé lorsqu'il est préparé à basse température, évolue à haute température vers une forme de symétrie orthorhombique pseudo-hexagonale différente de la symétrie rhomboédrique proposée par Westgren.

Le but de ce travail a été de confronter les résultats d'une étude cristallographique sur monocristal avec l'hypothèse de structure qui avait été déduite précédemment de simples considérations géométriques. Cette étude nous a amené à réexaminer également la structure du carbure Cr_7C_3 qui, bien que ne présentant

" $Mn_{15}C_4$ " diffèrent par le fait que " $Mn_{15}C_4$ " compte un manganèse moins que $Mn_{23}C_6$ et ceci pour des raisons d'encombrement stérique liées au mode d'empilement. Ils proposent alors la formule $Mn_{22}C_4$ ou $Mn_{11}C_3$. Les travaux de Bouctouf et Frachart ont porté également sur Mn_7C_3 (Cf. Chapitre I).

Les carbures de manganèse se classent alors en deux catégories suivant le type d'environnement de l'atome de carbone :

1- L'atome de carbone est situé au centre d'un antiprisme carré formé par huit atomes de manganèse : $Mn_{23}C_6$ et $Mn_{11}C_3$ appartiennent à cette catégorie.

2- L'atome de carbone se place au centre d'un prisme droit à base triangulaire constitué par six atomes de manganèse : c'est le cas des autres phases Mn_3C , Mn_5C_2 , Mn_7C_3 .

Les analogies structurales entre les carbures de fer et les carbures de manganèse que nous venons de mentionner permettent maintenant d'étendre cette classification à l'ensemble des carbures de fer, de manganèse et de chrome (tableau II). Les tableaux III et IV rassemblent les données bibliographiques sur les systèmes Fe-C et Cr-C.

TABLEAU I
Carbures de manganèse

Kido 1920 (14)	Solution solide continue entre Mn et Mn ₃ C				
Westgren-Phragmen 1926 (15-16)	Mn ₄ C cubique isomorphe Cr ₄ C	Mn ₃ C	Mn ₇ C ₃ hexagonal isomorphe Cr ₇ C ₃		
Westgren 1933 (17)	Mn ₂₃ C ₆ isomorphe Cr ₂₃ C ₆ Cubique : a = 10,56 KX				
Westgren-Jacobson 1933 (18)	Mn ₃ C orthorhombique isomorphe Fe ₃ C				
Westgren 1935 (19)	Mn ₇ C ₃ trigonal isomorphe Cr ₇ C ₃ a = 13,87 KX c = 4,53 KX				
Vögel - Döring 1935 (20)	Solubilité de C dans Mn _α , Mn _β , Mn _γ Mn ₃ C α (basse température) Mn ₃ C β (haute température)				
Ohman 1944 (21)	Mn ₂₃ C ₆ isomorphe Cr ₂₃ C ₆ cubique	carbure monoclinique dans Fe-Mn-C a = 5,05 KX b = 11,61 KX c = 4,56 KX α = 97°63		Mn ₇ C ₃ isomorphe Cr ₇ C ₃ trigonal	
Goldschmidt 1948 (22)	Mn ₂₃ C ₆ isomorphe Cr ₂₃ C ₆	β Mn ₃ C α Mn ₃ C isomorphe Fe ₃ C	Mn ₇ C ₃ isomorphe Cr ₇ C ₃		
Kuo-Persson	Mn ₂₃ C ₆ "Mn ₇ C ₂ " cubique isomorphe Cr ₂₃ C ₆ a = 10,61 KX	Mn ₃ C orthorhombique isomorphe Fe ₃ C a = 4,530 KX b = 5,080 KX c = 6,772 KX	Mn ₅ C ₂ monoclinique a = 5,08 KX b = 4,57 KX c = 11,66 KX β = 97°75	Mn ₇ C ₃ trigonal isomorphe Cr ₇ C ₃ a = 19,90 KX c = 4,54 KX	
Picon-Flahaut 1957 (24-25-26)	Mn ₄ C quadratique a = 7,66 Å b = 10,57 Å dérivé de Mn ₂₃ C ₆	Mn ₆ C ₂ hexagonal a = 5,48 Å c = 6,71 Å Mn ₆ C ₂ orthorhombique isomorphe Fe ₃ C a = 4,53 Å b = 5,11 Å c = 6,76 Å		Mn ₈ C ₃ triclinique Mn ₈ C ₃ cubique a = 8,14 Å Mn ₈ C ₃ hexagonal a = 13,90 Å c = 4,55 Å dérivé de Mn ₇ C ₃	
Bouchaud-Fruchart 1955 (4)	Mn ₂₃ C ₆ cubique isomorphe Cr ₂₃ C ₆ a = 10,598 Å	Mn ₁₅ C ₄ hexagonal a = 7,492 Å c = 12,070 Å c/a = 1,61	Mn ₃ C orthorhombique isomorphe Fe ₃ C a = 4,545 Å b = 5,103 Å c = 6,787 Å	Mn ₅ C ₂ monoclinique isomorphe Fe ₅ C ₂ a = 11,673 Å b = 4,583 Å c = 5,094 Å β = 97°41'	Mn ₇ C ₃ orthorhombique a = 4,546 Å b = 6,959 Å c = 11,976 Å
Fruchart-Audière- Michel 1968 (13)	"Mn ₁₅ C ₄ " = Mn ₁₁ C ₃ - Analogie des structures Mn ₂₃ C ₆ et Mn ₁₁ C ₃ (Mn ₂₂ C ₆) qui diffèrent sur le mode d'empilement. Mn ₂₃ C ₆ - cubique faces centrées Mn ₂₂ C ₆ - hexagonal compact				

TABLÉAU 12

Métal de base	Cr	Mn	Fe
Type I Entourage antiprismatique carré	$Cr_{23}C_6$	$Mn_{11}C_6$ $Mn_{11}C_3$	Phases ternaires $Fe_{21}Mo_2C_6$ $Fe_{23}B_3C_3$
Type II Entourage prismatique triangulaire	Cr_7C_3 Cr_3C_2	Mn_3C Mn_5C_2 Mn_7C_3	Fe_3C Fe_5C_2 Fe_7C_3

TABLEAU III
Carbures de Fer

Westgren et Phragmen 1922 (27)	Fe_3C orthorhombique			
Hofman 1928 (31)		carbure "X"		
Brill et Mark 1928 (32)		carbure "X"		
Fisher et Bahr 1929 (33)		Fe_3C_4		
Bahr et Jessen 1933 (34)		carbure contenant plus de 7,4 % de carbone.		
Hägg 1934 (35)		" Fe_2C " formule incertaine		
Meyer 1937 (28)	Fe_3C orthorhombique			
Lipson et Petch 1940 (29)	Fe_3C orthorhombique Pnma a = 5,087 Å b = 6,744 Å c = 4,528 Å			
Heidenreich-Sturkey et Woods 1946 (42)				Fe_2C
Cohn-Hofer et Peebles 1949 (44)				Fe_2C
Jack 1950 (36-43)		Fe_{20}C_9 orthorhombique a = 9,04 KX b = 15,66 KX c = 7,92 KX		Fe_2C
Eckstrom et Adcock 1950 (38)			"FeC"	
Trillat et Oketani 1951 (45)				Fe_2C
Oketani et Nagakuma 1956 (46)				Fe_2C
Sato et Nishizawa 1957 (47)				Fe_2C
Lesage et Michel 1961 (48)				Fe_2C hexagonal a = 2,757 KX c = 4,346 KX c/a = 1,576
Senateur, Fruchart et Michel 1962 (1)		Fe_5C_2 monoclinique (isomorphe Mn_5C_2) a = 11,563 Å b = 4,573 Å c = 5,052 Å $\beta = 97^\circ 44'$		
Kohn et Eckart 1962 (39)			Fe_7C_3	
Herbstein et Snyman 1964 (40)			Fe_7C_3 isomorphe Ru_7B_3	
Louw, Van der Berg Ferreira et Pienaar 1964 (41)			Fe_7C_3	
Fasiska et Jeffrey 1965 (30)	Fe_3C structure sur monocristal.			
Jack 1965 (37)		Confirmation de la structure monoclinique isomorphe de Mn_5C_2		
Fruchart, Senateur Bouchaud et Michel 1965 (2)			Fe_7C_3 orthorhombique isomorphe Mn_7C_3 a = 4,540 Å b = 6,879 Å c = 11,942 Å	

TABLEAU IV
Carbures de chrome

Molsson 1893-1897 (49-56)	"Cr ₄ C"		Cr ₃ C ₂ orthorhombique
Ruff et Foehr 1918 (57)			Cr ₃ C ₂ orthorhombique
Westgren et Phragmen 1925-1932-1935 (15-17-19)	Cr ₂₃ C ₆ cubique faces centrées	Cr ₇ C ₃ rhomboédrique	
Frieman et Sauerwald 1931 (52)		Cr ₇ C ₃ rhomboédrique	
Crafts et Lamont 1949 (53)		Cr ₇ C ₃ rhomboédrique	
Meinhardt et Krisement 1962 (50)	Cr ₂₃ C ₆ cubique faces centrées		Cr ₃ C ₂ orthorhombique
Monnier, Lassus et Riviere 1965 (51-53)	Cr ₂₃ C ₆ cubique faces centrées a = 10,63 Å	solution solide Cr ₇ C ₃ → Fe ₇ C ₃ (orthorhombique)	Cr ₃ C ₂ orthorhombique a = 11,46 Å b = 5,52 Å c = 2,82 Å
Dyson et Andrews 1969 (54)		Cr ₇ C ₃ rhomboédrique	
Frachart et Rouault 1969 (55)		Cr ₇ C ₃ orthorhombique a = 7,010 Å b = 12,142 Å c = 4,526 Å	

CHAPITRE IEVOLUTION STRUCTURALE DES CARBURESI - DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES RELATIVES AU CARBURE Mn_7C_3 ET A SON EVOLUTION THERMIQUE.

Westgren propose en 1915 une structure rhombédrique après une étude cristallographique des deux carbures Mn_7C_3 et Cr_7C_3 (groupe d'espace P 31 c)

Cr_7C_3	(a = 13,98 Å	Mn_7C_3	(a = 13,97 Å
	)		)
	(		(
	(c = 4,523 Å		(c = 4,510 Å

Depuis, cette structure a été maintes fois confirmée (19, 16, 21, 22) en particulier par Kuo et Persson (11).

Récemment, Bouchaud et Fruchart observent une évolution de la phase Mn_7C_3 préparée par diffusion à partir de poudres de manganèse et de carbone mélangées dans les proportions stoechiométriques. Ils obtiennent, à la suite de préparations à des températures supérieures à 1050°C, une phase bien cristallisée qu'ils indexent dans une maille orthorhombique de volume moitié de la maille proposée par Westgren (Tableau V).

$$a = 6,959 \text{ Å} \quad , \quad b = 11,976 \text{ Å} \quad . \quad c = 4,546 \text{ Å}$$

Par contre, les clichés de diffraction de Mn_7C_3 préparé à des températures plus basses, de l'ordre de 750°C, sont en très mauvais état de cristallisation : le spectre de poudre est

caractérise par un élargissement important des raies et l'extinction d'un certain nombre d'entre elles par rapport au cliché de diffraction de Mn_7C_3 préparé à 1050°C. Il existe néanmoins une relation certaine avec le cliché de Mn_7C_3 orthorhombique. L'indexation de ce spectre sur la base des données de Westgren conduit au calcul de distances réticulaires qui s'accordent mal avec les valeurs expérimentales. Par contre, la comparaison des clichés de diffraction X de Mn_7C_3 de basse température et de Cr_7C_3 obtenu également par diffusion dans des conditions semblables montre une très grande analogie. Cependant, il existe dans le diagramme X du carbure de manganèse basse température une raie supplémentaire d'intensité moyenne ($d = 2,232 \text{ \AA}$) non indexable dans la symétrie proposée par Westgren : la distance réticulaire mesurée s'écarte notablement de la valeur calculée la plus proche, relative aux plans (012) ; cette mauvaise correspondance entre les valeurs des distances réticulaires mesurées et calculées rend douteuse la structure rhomboédrique proposée par Westgren.

II - DETERMINATION DU GROUPE DE SYMETRIE DE Mn_7C_3

Le diffractogramme obtenu en rayonnement monochromatique $\lambda_{K\alpha_1}$ du fer (tableau V) permet d'observer les règles d'extinction systématiques suivantes :

h00	$h = 2n$	hko	$h + k = 2n$
0k0	$k = 2n$	h0l	$l = 2n$
00l	$l = 2n$		

Elles correspondent aux groupes de symétrie $Pm\bar{c}n$ et $P2_1cn$.

III - SCHEMA STRUCTURAL DE Mn_7C_3 PROPOSE PAR BOUCEAUD ET PRUCHART

Parmi les carbures et borures des métaux de transition de formule M_7X_3 , deux structures types étaient connues : l'une de

Distances réticulaires de Mn_7C_3

Mn_7C_3 bien cristallisé préparé à 1050°C maille orthorhombique :		$a = 6,959 \text{ \AA}$ $b = 11,274 \text{ \AA}$ $c = 4,546 \text{ \AA}$		Mn_7C_3 mal cristallisé préparé à 750°C
h k l	Intensités diffractomètre C.G.R.	$\frac{1}{d^2}$ mesuré $\times 10^5$	$\frac{1}{d^2}$ calculé $\times 10^5$	$\frac{1}{d^2}$ mesuré $\times 10^5$
2 2 0	15	11 042	11 046	
0 4 0	12	11 130	11 158	
2 1 1	29	13 800	13 795	
2 2 1	14	15 895	15 886	
1 4 1	26	18 067	18 059	
3 1 0		19 292	19 279	
0 0 2	548	19 368	19 360	
2 4 0		19 400	19 413	19 426
1 5 0		19 489	19 494	
0 1 2	100	20 061	20 057	20 140 : rare non indexable dans la symétrie proposée par Westgren
1 0 2	19	21 426	21 424	
0 2 2	529	22 140	22 148	22 174
0 5 1		22 270	22 270	
3 1 1		24 127	24 119	
2 4 1	1000	24 256	24 253	24 300
1 5 1		24 319	24 334	
3 3 0	159	24 857	24 856	
0 6 0	95	25 103	25 099	24 977
3 2 1	100	26 210	26 210	
2 0 2	83	27 635	27 618	27 732
1 3 2		27 695	27 698	
3 3 1	121	29 703	29 696	
0 6 1	29	29 945	29 989	29 808
2 2 2	444	30 460	30 406	
0 4 2		30 505	30 514	30 493
1 6 1	60	32 020	32 003	
1 4 2	13	32 585	32 575	

TABLEAU V (Suite)
Distances réticulaires de Mn_7C_3

Mn_7C_3 bien cristallisé préparé à 1050°C maille orthorhombique :		$a = 8,959 \text{ \AA}$ $b = 11,976 \text{ \AA}$ $c = 4,546 \text{ \AA}$		Mn_7C_3 mal cristallisé préparé à 750°C
h k l	Intensités diffractomètre C.G.R.	$\frac{1}{d^2}$ mesuré $\times 10^3$	$\frac{1}{d^2}$ calculé $\times 10^3$	$\frac{1}{d^2}$ mesuré $\times 10^3$
4 0 0	91	33 035	33 035	33 324
2 6 0	216	33 364	33 357	
2 3 2	15	33 892	33 897	
3 4 1	63	34 584	34 577	
0 5 2	33	36 787	36 790	
3 0 2	10	37 938	37 942	
3 1 2		38 617	38 639	
1 5 2	78	38 820	38 854	
0 7 2		39 005	39 002	
3 2 2	12	40 721	40 730	
4 4 0	53	44 192	44 190	
0 2 2	13	46 350	46 348	
4 4 1	81	49 045	49 030	
0 8 1	39	49 485	49 460	
2 6 2	23	52 705	52 717	
2 2 2		54 593	54 606	
0 4 2	172	54 700	54 715	
5 1 1	16	57 153	57 154	
3 7 1	25	57 600	57 584	
1 9 0	14	58 545	58 537	
0 5 3	16	60 994	60 990	
2 7 2	15	61 778	61 780	
3 1 3		62 837	62 839	
1 5 3	63	63 020	63 054	
3 6 2			63 041	
5 4 1	24	67 600	67 612	
3 3 3	346	68 420	68 416	
0 6 2	184	68 634	68 659	

Distances réticulaires de Mn_7C_3

Mn_7C_3 bien cristallisé préparé à 1050°C maille orthorhombique :		$\left\{ \begin{array}{l} a = 6,959 \text{ \AA} \\ b = 11,976 \text{ \AA} \\ c = 4,546 \text{ \AA} \end{array} \right.$		Mn_7C_3 mal cristallisé préparé à 750°C
h k l	Intensités diffractometre C.G.R.	$\frac{1}{d^2}$ mesuré $\times 10^5$	$\frac{1}{d^2}$ calculé $\times 10^5$	$\frac{1}{d^2}$ mesuré $\times 10^5$
5 0 0	25	69 024	69 047	
0 10 0	17	69 730	69 720	
5 1 2	165	71 683	71 674	
3 7 2	317	72 093	72 104	
2 8 2		72 243	72 238	
3 4 3	20	73 313	73 297	
5 5 1	179	73 892	73 887	
6 3 0	208	74 322	74 329	
0 10 1		74 575	74 560	
3 9 0	286	75 065	75 055	
0 0 4	58	77 460	77 440	
3 5 3	71	79 546	79 572	
1 7 3		79 788	79 786	
0 2 4	29	80 230	80 226	
3 8 2	36	82 580	82 562	
4 4 3	46	87 760	87 750	
0 11 1	36	89 216	89 201	

symétrie rhomboédrique, groupe d'espace P 31 c, type Cr_7C_3 , l'autre de symétrie hexagonale, groupe d'espace $\text{P6}_3\text{mc}$, type Ru_7B_3 . La comparaison des volumes des mailles des composés Ru_7B_3 ($a = 7.467 \text{ \AA}$, $c = 7.10 \text{ \AA}$) - Mn_7C_3 ($a'' = 6.939 \text{ \AA}$, $b'' = 11.976 \text{ \AA}$, $c'' = 4.546 \text{ \AA}$) et Cr_7C_3 ($a' = 14.027 \text{ \AA}$, $c' = 4.526 \text{ \AA}$) montrent qu'ils sont très sensiblement dans les rapports 1, 2, 4 (Fig. 1).

Dès lors, des considérations géométriques basées sur l'analogie structurale très grande de ces différentes phases permettaient de prévoir le motif cristallin de Mn_7C_3 . En effet, Aronsson, au cours de la détermination de la structure de Ru_7B_3 , de maille hexagonale (a, c) soulignait la grande analogie de structure de ce borure avec le carbure de Westgren Cr_7C_3 , de maille rhomboédrique ($a' \neq 2a$, $c' \neq c$) : Ru_7B_3 et Cr_7C_3 correspondent à des empilements suivant l'axe c (Fig. 2) d'octaédres et de tétraédres constitués d'atomes métalliques. La maille simple de Ru_7B_3 comporte un seul octaèdre et deux tétraédres. La maille quadruple de Cr_7C_3 comprend quatre octaédres et huit tétraédres. Il en résulte que la maille double de Mn_7C_3 ($a'' \neq a$, $b'' \neq a\sqrt{3}$, $c'' \neq c$) comporte vraisemblablement deux octaédres et quatre tétraédres.

Selon la structure, les octaédres se situent aux deux octes $z = 0$ et $z = \frac{1}{2}$ décalées l'une par rapport à l'autre dans la translation $\frac{c}{2}$: soient A et B ces deux positions (Fig. 3). La disposition des octaédres de Ru_7B_3 correspond au schéma a (Fig. 4) et celle des octaédres de Cr_7C_3 au schéma b (Fig. 4). A partir de la seule hypothèse de la présence d'octaédres aux coins de la maille que suggèrent les relations dimensionnelles reliant les diverses mailles de type Cr_7C_3 , Ru_7B_3 , Mn_7C_3 , l'existence d'un plan de glissement diagonal (raies hko ; $h + k = 2n$) conduit à proposer au carbure Mn_7C_3 le type d'assemblage AB des octaédres, indiqué par le schéma c (Fig. 4). Les tétraédres voisins, en raison des distances interatomiques minimum à respecter, ne peuvent se situer au même niveau ; il en résulte toujours une seule possibilité d'arrangement des tétraédres compatible avec les positions relatives des octaédres dans les trois structures. Les raisons de symétrie conduisent à placer les atomes formant les tétraédres aux

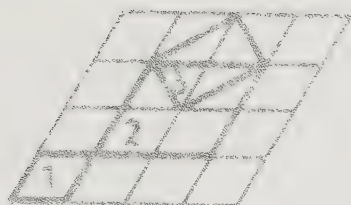
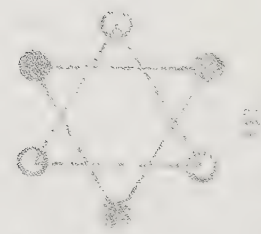
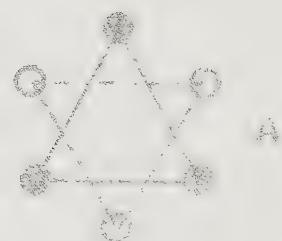
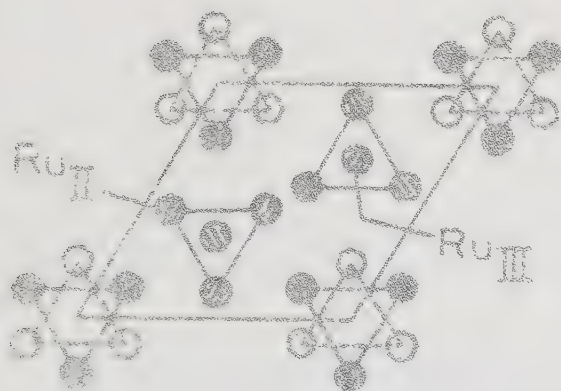


FIG. 1 Rapport du volume des mailles



○ $Z = 0$ ou 1
● $Z = \frac{1}{2}$

FIG. 3: Position de l'octaèdre



$Ru_7 \left\{ \begin{array}{ll} \text{○ } Z = 0 \text{ ou } 1 & \text{● } Z = 0,333 \\ \text{● } Z = \frac{1}{2} & \text{● } Z = 0,833 \end{array} \right.$

FIG. 2: Schema structural de Ru_7B_3

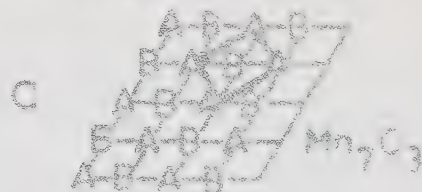
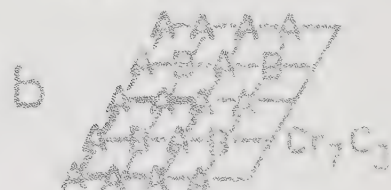
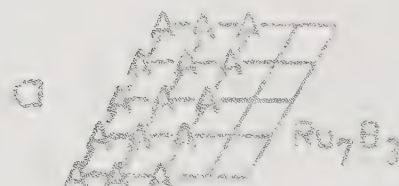


FIG. 4: Arrangement des octaèdres

cotes $z = \frac{1}{4}$ et $z = \frac{3}{4}$. Ce schéma structural de Mn_7C_3 s'accorde avec les données expérimentales (règles d'extinction des groupes de recouvrement Pmcn ou $P2_1cn$). L'étude sur monocristaux de Mn_7C_3 préparés à haute température nous conduira à rejeter le schéma 1 (Fig. 4).

IV-ETUDE DE L'EVOLUTION THERMIQUE DE Cr_7C_3 .

A - Introduction.

Plusieurs solutions solides ont été étudiées :

- la substitution du chrome au manganèse dans Mn_7C_3 (5);
- la substitution du bore au carbone dans Mn_7C_3 (5)
- la substitution du fer au chrome dans Cr_7C_3 (22)

L'évolution des distances réticulaires dans les trois solutions solides peut s'interpréter sur la base d'une symétrie orthorhombique de type Mn_7C_3 . Le rapport des axes $\frac{b}{a}$, légèrement différent de $\sqrt{3}$ dans Mn_7C_3 , évoluerait et atteindrait la valeur remarquable $\sqrt{3}$ dans le cas de Cr_7C_3 (5, 22) ou de la solution solide $Mn_7C_{0,66}B_{0,33}$ (12). Cette constatation ramène en cause la structure de Cr_7C_3 . Aussi, avons nous été conduits à étudier comparativement les deux carbures Cr_7C_3 et Mn_7C_3 et tout d'abord à examiner le comportement thermique de Cr_7C_3 .

B - Données expérimentales.

L'évolution thermique de Cr_7C_3 se révèle en tous points comparable à celle de Mn_7C_3 décrite par Bouchaud et Fruchart. L'évolution de Cr_7C_3 intervient à des températures plus élevées, de l'ordre de 1200°C à 1800°C alors que celle de Mn_7C_3 intervient entre 750°C et 1100°C. Cette différence est liée au caractère plus réfractaire du carbure de chrome. L'apparition de nombreuses raies nouvelles d'indices hkl pour lesquelles $h + k + l = 2n + 1$ traduit l'évolution des spectres de diffraction d'une forme de basse temp-

rature vers une forme de haute température de Cr_7C_3 . L'analyse par diffraction X d'un échantillon de Cr_7C_3 fondu vers 1200°C présente un diagramme analogue à celui de Mn_7C_3 obtenu par diffusion vers 1200°C . Nous indexons le cliché sur la base d'une maille de symétrie orthorhombique de paramètres (tableau VI) :

$$a = 7,010 \text{ \AA}$$

$$b = 12,142 \text{ \AA}$$

$$c = 4,526 \text{ \AA}$$

L'étude sur diffractomètre C.G.R. en rayonnement $\text{AgK}\alpha_1$ du chrome fait ressortir les extinctions systématiques des groupes de symétrie Pmcn ou $\text{P2}_1\text{cn}$. Tous ces faits en faveur de l'isomorphisme des phases Mn_7C_3 et Cr_7C_3 nous ont amenés à reprendre l'étude cristallographique sur monocristaux.

TABLEAU VI

- 13 -

Cr ₇ C ₃ préparé à 1800°C maille orthorhombique a= 7,010 Å, b= 12,142 Å, c=4,526 Å				Cr ₇ C ₃ préparé à 1200°C indexation "maille de Debye" a= 14,020 Å, c=4,526 Å		
hkl	$\frac{1}{d^2}$ mesuré x 10 ⁵	$\frac{1}{d^2}$ calculé x 10 ⁵		hkl	$\frac{1}{d^2}$ mesuré x 10 ⁵	$\frac{1}{d^2}$ calculé x 10 ⁵
2 2 0 } 3 4 0 }	10 843	10 853	tf			
0 3 1	10 993	10 986	tf			
2 1 1	13 691	13 699	f			
4 1	17 783	17 769	tf			
2 4 0 } 1 5 0 }	19 012	18 993	f	4 2 0	18 981	18 972
3 1 0 }						
2 3 1	19 135	19 126	m			
0 0 2	19 525	19 524	tf			
0 1 2	20 191	20 202	f			
1 0 2	21 555	21 559	tf			
0 5 1	21 869	21 838	f			
0 2 2 } 1 1 2 }	22 236	22 237	f	2 0 2	22 228	22 230
1 1 1 }						
2 4 1 } 5 1 }	23 876	23 874	TF	4 2 1	23 854	23 852
0 6 0 } 3 0 }	24 421	24 420	m	6 0 0	24 391	24 393
2 1	25 896	25 909	m			
1 3 2 } 2 0 2 }	27 653	27 664	f	2 2 2	27 651	27 651
3 1 }						
0 6 1 }	29 288	29 101	f	6 0 1	29 266	29 273
0 4 2 } 2 2 2 }	30 361	30 377	f	4 0 2	30 351	30 361

TABLEAU VI (Suite)

Cr ₇ C ₃ préparé à 1800°C maille orthorhombique a= 7,010 Å, b= 12,142 Å, c=4,526 Å				Cr ₇ C ₃ préparé à 1200°C indexation maille orthorhombique a= 14,02 Å, b= 12,14 Å, c= 4,53 Å		
hkl	$\frac{1}{d^2}$ mesuré x 10 ⁵	$\frac{1}{d^2}$ calculé x 10 ⁵		hkl	$\frac{1}{d^2}$ mesuré x 10 ⁵	$\frac{1}{d^2}$ calculé x 10 ⁵
1 6 1	31 350	31 335	±			
4 0 0 }						
2 6 0 }	32 518	32 560	m	4 4 0	32 525	32 520
2 3 2	33 730	33 769	tf			
3 4 1	34 000	34 049	±			

CHAPITRE II

AFFINEMENT DE LA STRUCTURE DE Cr_7C_3

I - Introduction.

La différence essentielle entre le carbure Cr_7C_3 de Bouchaud et Frachart relatif à Mn_7C_3 , la structure de Cr_7C_3 a été initialement proposée par Westgren et la structure des carbures de type Ru_7B_3 porte sur la cote z des divers groupements métalliques des atomes métalliques (Fig. IV-3 et 4). La recherche et l'élucidation des structures des carbures Mn_7C_3 et Cr_7C_3 nous a conduit à entreprendre l'étude de monocristaux sur chambre de Weissenberg. Nous concluons tout de suite que l'analyse de la structure ne permet pas de distinguer l'une ou l'autre des trois structures :

type Ru_7B_3

type Cr_7C_3 (Westgren)

type Mn_7C_3 (Bouchaud et Frachart)

puisque leurs projections sur un plan perpendiculaire à l'axe c sont identiques. Par contre, la distinction apparaît par l'analyse des strates supérieures et permet de faire un choix plus net et alternatif.

II - Préparation des cristaux.

Le refroidissement rapide du carbure Cr_7C_3 préalablement fondu par induction haute fréquence sur sole de cuivre refroidie permet d'obtenir de petits cristaux sous forme d'aiguilles allongées suivant l'axe c. Ces cristaux croissent à l'intérieur de la refassure du lingotin.

Des cristaux de carbure de manganèse s'obtiennent par un recuit prolongé dans l'état solide vers 1200°C en ampoule scellée. Ils sont très semblables à ceux de Cr_7C_3 , quoiqu'ils ne soient pas

lisés, ils se détruisent rapidement à l'air.

III - Appareillage.

L'étude cristallographique a été menée sur une chambre Weissenberg. Le cristal de Cr_7C_3 est fixé sur une tête gonflable à l'extrémité d'un tube de Lindemann. Les rayonnements $\text{CuK}\alpha$, $\text{MoK}\alpha$, sont filtrés afin d'éliminer $\text{K}\beta$ au cours de l'étude de la strate 0.

IV - Etude des monocristaux par diffraction X.

A - Mise en évidence d'une maille dans Mn_7C_3 (forme haute température).

La présence de taches de diffraction multiples bien séparées aux grands angles met en évidence une structure maillée de Mn_7C_3 : les clichés de Weissenberg obtenus à partir d'un cristal maillé correspondent à la superposition des figures de diffraction de trois individus cristallins d'axe c commun et dont les axes a et b sont disposés à 120° les uns par rapport aux autres. Prenons l'exemple des plans d'indices (12-4-1) dans le système hexagonal correspondant à la maille de Westgren : ces plans correspondent en symétrie orthorhombique suivant la matrice de transformation

$$\begin{array}{c} \begin{array}{cc} h & k \\ \text{maille} \\ \text{orthorhombique} \end{array} & = & \begin{array}{cc} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \end{array} & \begin{array}{c} \begin{array}{cc} h & k \\ \text{maille} \\ \text{Westgren} \end{array} \end{array}$$

trois familles de plans réticulaires d'indices (12-4-1), (6-14-1) et (2-14-1) caractérisées par les distances réticulaires $d_{h_1k_1l_1}$, $d_{h_2k_2l_2}$ suivantes :

indices hexagonaux maille de Westgren h k l	indices orthorhom- biques h k l	$dK\alpha_2$ calculée	$dK\alpha_1$ calculée	indices orthorhom- biques h k l	tache
12 4 1	2 14 1	0,29681 Å			
	6 10 1	0,29796 Å	0,29807 Å	2 14 1	1
	8 4 1	0,29721 Å	0,29722 Å	6 10 1	2
			0,29647 Å	8 4 1	4

Si nous appelons I, II et III les trois "monocristaux" nous pouvons observer au voisinage immédiat de la tache de diffraction d'indice (6-10-1) du cristal I, par exemple, la tache (2-14-1) du cristal II et la tache (8-4-1) du cristal III : il y a formation de triplets. Aux grands angles, la séparation du doublet $K\alpha_1 - K\alpha_2$ est décelable ; nous devrions alors observer six taches distinctes. En fait, la distance de séparation des taches $K\alpha_2$ (6-10-1) et $K\alpha_1$ (6-10-1) est sensiblement égale à la différence $dK\alpha_1$ (2-14-1) - $dK\alpha_1$ (6-10-1) consécutive à l'abaîssement de symétrie. De même, en ce qui concerne la distance de séparation des taches $K\alpha_2$ (8-4-1) et $K\alpha_1$ (8-4-1), sensiblement égale à la différence $dK\alpha_1$ (6-10-1) - $dK\alpha_1$ (8-4-1). Il en résulte une superposition des taches intermédiaires et la formation d'un quadruplet. Le tableau suivant montre qu'il y a bon accord entre les valeurs calculées et les valeurs mesurées.

	Distances calculées entre les taches	Distances mesurées entre les taches
tache 1- tache 2	0,46 mm	0,4 mm
tache 2- tache 3	0,40 mm	0,4 mm
tache 3- tache 4	0,37 mm	0,4 mm

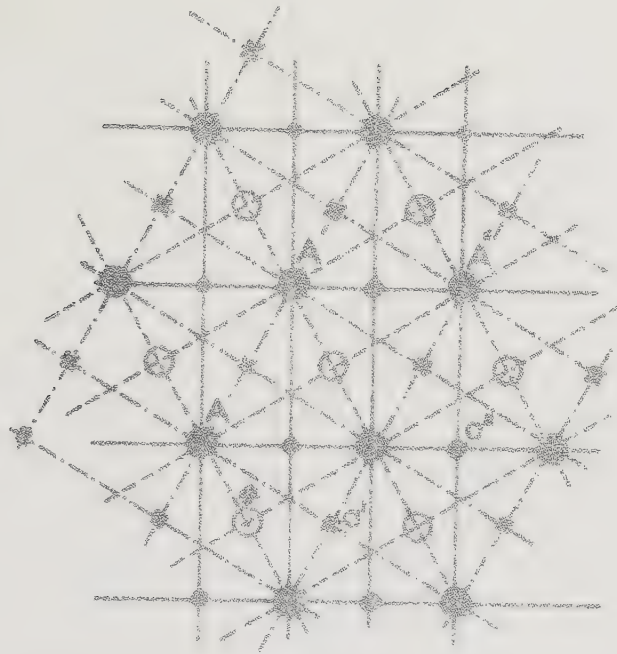
La macle est également confirmée lors de la restitution du réseau réciproque à partir de la strate hkl (Fig. 5). L'imbrication des trois réseaux réciproques correspondants aux cristaux individuels I, II et III conduit à un réseau de nœuds beaucoup plus dense par rapport au réseau d'un cristal non maculé. Des nœuds tels que a , a' , a'' ... (Fig. 5) viennent se placer au centre de la maille d'un réseau réciproque orthorhombique unique. Sur le cliché de poudre, on n'observe que les distances interréticulaires correspondant à un seul réseau.

5 - Mise en évidence d'une macle dans Cr_7C_3 (forme haute température)

La valeur particulière du rapport des axes égal à $\sqrt{3}$ dans Cr_7C_3 ne permet pas la mise en évidence d'une macle par le simple examen des taches de diffraction puisqu'il y a ici exacte superposition des taches homologues (8-4-1), (6-10-1) et (2-14-1) prises en exemple au cours de l'étude de Mn_7C_3 . Par contre, l'analyse sur chambre de Weissenberg (axe de rotation c du cristal, rayonnement $\text{K}\alpha$ du molybdène) montre également, dans la restitution du réseau réciproque de la strate hkl les anomalies signalées dans le cas de Mn_7C_3 : existence de nœuds a , a' , a'' ... (Fig. 5) au centre de la maille réciproque. Les volumes des cristaux correspondant aux trois orientations étant généralement différents, il en résulte une dissymétrie dans les intensités des taches homologues.

Notons que la macle se trouve masquée dans la restitution du réseau réciproque relatif à la strate 0 par l'extinction systématique des plans d'indice $h + k = 2n + 1$ (Fig. 6), taches qui précisément permettent de distinguer les volumes respectifs des trois espèces de cristaux sur la strate 1 et confirment également les extinctions systématiques caractéristiques du carbure Mn_7C_3 (groupes de symétrie Pmcn ou $\text{P2}_1\text{cn}$).

Cependant, l'observation des strates paires inciterait à conclure à la présence d'un axe tétraire ou ternaire, ainsi qu'à celle des strates impaires, si les individus correspondant aux trois orientations avaient des volumes égaux ; c'est ce que nous

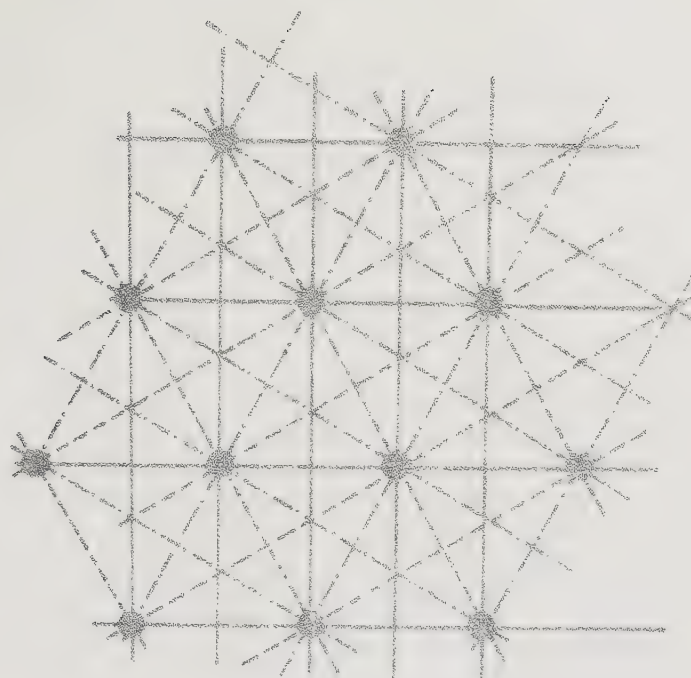


Imbrication des réseaux réciproques

STRATE 1

- noeuds du 1^{er} réseau
- noeuds du 2^{ème} réseau
- ✦ noeuds du 3^{ème} réseau
- A, A', A'',... noeuds appartenant aux trois réseaux ($h+k=2n$)
- a, a', a'',...noeuds n'appartenant qu'à un seul réseau ($h+k=2n+1$)

FIGURE 5



Imbrication des réseaux réciproques

STRATE 0

● nœuds observés
 $(h+k=2n)$

FIGURE 6

avons observé au cours de l'étude d'un cristal préparé par diffusion à l'état solide vers 1200°C.

Le manque de stabilité à l'air des cristaux de W_2O_5 , leur moins bonne cristallisation et les difficultés inhérentes à l'étude d'un cristal maculé nous ont amenés à effectuer l'étude dans les meilleures conditions expérimentales et à entreprendre l'analyse radiocristallographique sur le carbure de chrome.

V - Mesure des intensités.

Nous pouvons répartir les taches de la strate hkl en deux séries :

- une première série correspond aux taches superposées $A, A', A'', \dots$ (Fig. 5) des trois réseaux réciproques. Les indices de ces taches répondent à la relation $h + k = 2n$.

- la deuxième série correspond à des taches séparées, relatives à l'un ou l'autre des trois individus cristallins I, II, III ; la mesure de l'intensité de ces taches pourra donc nous renseigner sur les volumes relatifs des "trois cristaux". Nous constatons, en effet, que les rapports des intensités des taches de même indice dans les trois "cristaux" sont constants. La mesure des intensités des taches homologues dans le cristal étudié nous donne qu'elles sont entre elles dans les rapports 1, 1,6 et 2,4. Si nous attribuons au "cristal" un poids de 100, les trois individus qui le composent ont des contributions respectives de 10 %, 31 % et 49 %. Nous avons donc mesuré d'une part les intensités des taches isolées $a, a', a'', \dots$ appartenant à l'individu le plus volumineux et, en rapport avec son importance, nous prenons d'autre part les $\frac{49}{100}$ de l'intensité des taches superposées. Les mesures d'intensité des strates $hk0$, hkl et $hk2$ sont effectuées sur un microdensitomètre intégrateur.

VI - Détermination du groupe de symétrie.

Nous avons utilisé la méthode statistique de Swallow, Philips et Rogers : la courbe expérimentale (Fig. 7) tracée à

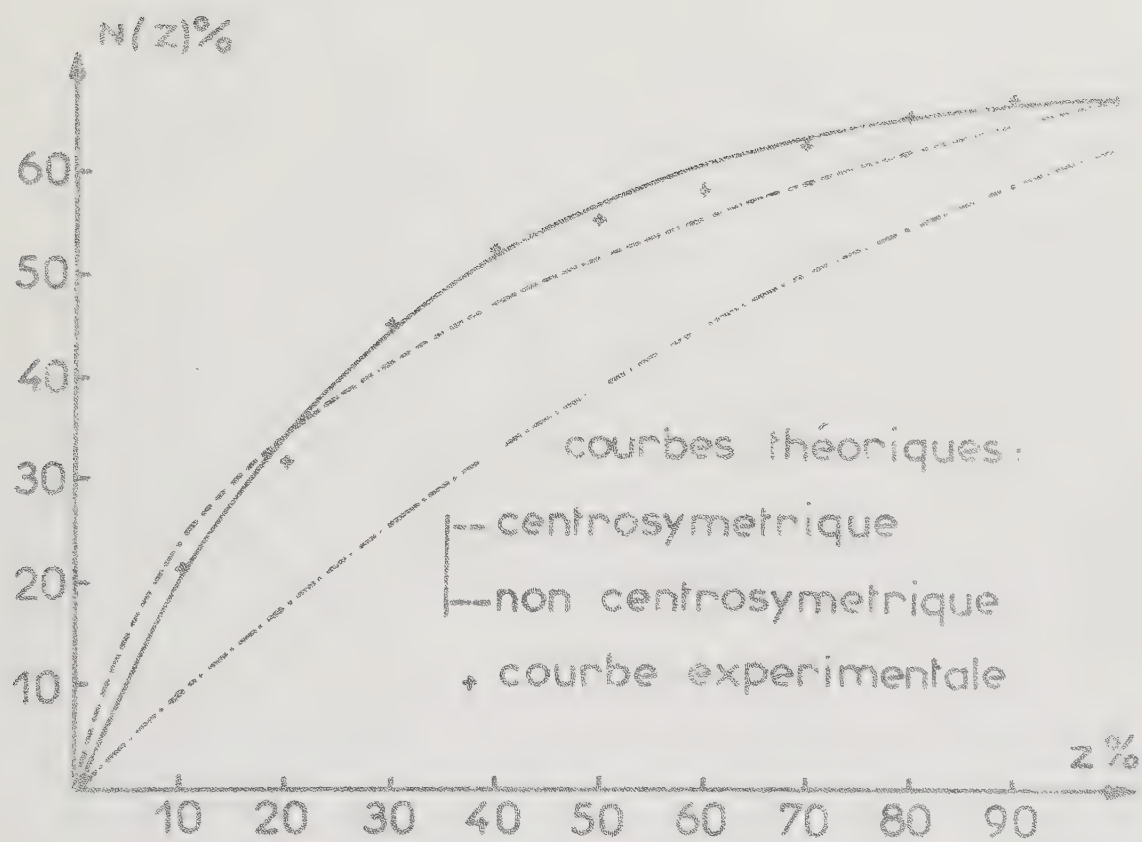


FIGURE 7

partir des taches relevées sur les strates hko, hkl et hk2 du cristal de Cr_7C_3 préparé vers 1800°C permet d'affiner le groupe d'espace $\text{P}2_1\text{cn}$. La structure de Cr_7C_3 appartient au groupe centrosymétrique Pmcn .

VII - Affinement.

A - Calculs

Les mesures des intensités relatives aux strates hko, hkl et hk2 sont affectées des corrections dues aux facteurs de Lorentz et de polarisation.

L'affinement a été réalisé au Centre Blaise Pascal. Il a été mené par la méthode des moindres carrés de Busing-Levy à partir des cotes x et y du carbure Cr_7C_3 (maille de Westgren) qui constituent des valeurs approchées puisque les projections des trois types de structures sur un plan perpendiculaire à l'axe c sont pratiquement identiques. Nous utilisons d'autre part, le fa qui résulte de la discussion du schéma structural proposé : les cotes z ne peuvent être très éloignées des valeurs particulières $z = 0, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}$ et $\frac{3}{4}$.

Quatre cycles sont effectués avec les strates hko et hkl en introduisant les facteurs de diffusion anormale et de température isotrope. Nous obtenons un coefficient de reliabilité de $R = 0,11$. En poursuivant l'affinement sur l'ensemble des strates hko, hkl et hk2, le facteur de reliabilité devient $R = 0,10$ et les paramètres modifiés ont les valeurs suivantes :

Positions atomiques dans la maille de Cr_7C_3

	x	y	z
Position 8 d Cr_1	0,064 ₂	0,811 ₉	0,056 ₅
Position 4 c Cr_2	0,250	0,626 ₁	0,057 ₉
Position 4 c Cr_3	0,250	0,206 ₃	0,250 ₁
Position 4 c Cr_4	0,250	0,416 ₅	0,261 ₉
Position 8 d Cr_5	0,065 ₇	0,021 ₃	0,250 ₉
Position 4 c C_1	0,250	0,562 ₉	0,459 ₄
Position 8 d C_2	0,029 ₁	0,242 ₆	0,029 ₉

h	k	l	F Obs.	F Calc.	h	k	l	F Obs.	F Calc.
0	6	0	10,7	13,3	4	24	0	7,3	4,7
0	8	0	8,4	7,3	4	24	0	7,7	5,3
0	10	0	13,7	12,9	5	1	0	3,5	2,6
0	12	0	5,2	3,8	5	3	0	3,8	4,5
0	16	0	3,6	3,1	5	9	0	12,7	12,7
0	18	0	12,2	10,9	5	9	0	4,5	3,5
0	20	0	4,2	5,4	5	13	0	7,3	4,9
0	30	0	3,6	3,9	5	15	0	16,8	14,9
1	5	0	11,9	13,5	5	23	0	5,5	5,0
1	7	0	3,1	2,5	6	0	0	21,1	26,1
1	9	0	5,8	4,7	6	6	0	5,3	3,9
1	13	0	5,1	3,7	6	8	0	5,1	3,5
1	15	0	12,6	11,2	6	10	0	10,1	8,8
2	4	0	11,9	13,6	6	12	0	3,5	3,7
2	6	0	15,3	18,5	6	18	0	9,5	8,3
2	8	0	3,5	2,9	7	1	0	4,1	3,5
2	12	0	4,5	3,8	7	3	0	4,5	3,6
2	14	0	10,1	9,7	7	5	0	5,1	3,6
2	24	0	12,1	10,6	7	9	0	12,6	11,2
3	1	0	11,9	13,5	8	4	0	17,1	8,8
3	3	0	10,7	13,1	8	6	0	12,6	11,1
3	5	0	3,1	2,6	8	8	0	3,6	3,0
3	7	0	3,5	2,9	8	14	0	9,7	2,2
3	9	0	21,1	26,5	8	24	0	14,9	11,0
3	11	0	4,1	3,6	9	1	0	7,3	4,7
3	15	0	3,5	3,7	9	3	0	3,5	3,7
3	19	0	9,7	2,3	9	9	0	12,2	12,0
4	0	0	15,3	18,5	9	19	0	5,6	5,3
4	2	0	3,1	2,6	10	0	0	16,2	14,1
4	4	0	8,4	7,2	10	10	0	4,3	5,3
4	6	0	5,8	4,3	10	18	0	7,3	5,7
4	10	0	4,2	3,6	11	3	0	3,7	3,3

h	k	l	F Obs.	F Calc.	h	k	l	F Obs.	F Calc.
11	15	0	12,1	10,6	3	3	1	10,2	10,4
12	0	0	9,5	8,3	3	4	1	10,9	12,2
13	9	0	12,1	10,6	3	7	1	5,8	5,3
14	4	0	5,6	5,1	3	11	1	5,7	5,3
14	6	0	7,7	5,6	3	12	1	6,6	6,4
15	15	0	3,6	3,9	3	14	1	7,2	6,2
16	0	0	14,9	10,9	3	15	1	3,7	3,0
0	3	1	5,7	4,7	3	19	1	10,3	10,1
0	5	1	14,4	14,9	3	29	1	5,7	5,8
0	6	1	10,2	10,4	4	1	1	4,2	3,7
0	7	1	10,6	11,2	4	3	1	4,5	6,1
0	8	1	9,3	9,3	4	4	1	2,1	2,8
0	10	1	16,3	16,2	4	6	1	3,2	3,2
0	12	1	6,0	5,3	4	7	1	4,7	4,5
0	13	1	6,2	4,6	4	10	1	5,7	5,7
0	16	1	3,9	4,9	4	14	1	6,9	6,7
0	20	1	7,3	7,1	5	1	1	5,8	5,6
0	28	1	6,5	6,2	5	3	1	3,2	2,7
1	6	1	8,9	8,3	5	4	1	8,4	8,1
1	9	1	3,2	3,2	5	5	1	16,3	16,1
1	10	1	7,3	7,1	5	6	1	9,6	9,9
1	11	1	2,8	1,8	5	7	1	2,8	1,9
1	13	1	6,0	5,5	5	9	1	4,0	2,6
1	23	1	4,4	4,0	5	10	1	8,5	7,9
2	1	1	6,3	5,3	5	13	1	6,2	6,2
2	3	1	11,3	11,2	5	23	1	6,3	5,9
2	5	1	4,4	4,3	6	4	1	2,8	1,6
2	8	1	5,8	5,0	6	5	1	8,3	7,3
2	12	1	3,3	2,9	6	6	1	6,0	5,1
2	13	1	8,10	7,5	6	7	1	5,3	5,3
2	14	1	11,3	11,0	6	8	1	6,0	5,7
3	2	1	14,3	14,9	6	9	1	5,2	5,2

h	k	l	F Obs.	F Calc.	h	k	l	F Obs.	F Calc.
6	10	1	11,3	10,8	0	8	2	19,7	11,8
6	11	1	6,8	6,2	0	9	2	12,1	13,2
6	12	1	3,7	3,1	0	10	2	18,8	14,8
6	20	1	7,1	5,6	0	11	2	14,2	11,3
6	28	1	4,8	4,9	0	12	2	8,8	8,0
7	1	1	5,7	5,9	0	15	2	13,7	10,8
7	2	1	6,9	6,4	0	16	2	36,9	39,1
7	3	1	3,3	2,6	0	17	2	20,6	17,9
7	4	1	2,1	2,8	0	18	2	15,1	13,8
7	5	1	6,3	5,6	0	22	2	22,8	22,8
7	19	1	5,9	5,7	0	26	2	17,1	17,6
8	3	1	9,4	8,4	1	4	2	13,6	12,1
8	4	1	6,5	6,4	1	5	2	12,8	10,2
8	8	1	3,9	4,7	1	6	2	11,6	8,7
8	14	1	10,3	10,2	1	7	2	11,2	10,1
9	1	1	6,9	5,9	1	9	2	17,2	15,7
9	2	1	2,5	3,8	1	11	2	25,1	24,0
9	3	1	3,7	3,3	1	15	2	10,9	10,1
9	19	1	6,3	5,8	1	17	2	21,0	20,5
10	10	1	6,7	7,2	2	3	2	17,4	16,0
11	5	1	10,3	10,2	2	4	2	12,8	10,9
11	13	1	4,4	4,3	2	5	2	4,4	4,8
11	23	1	4,8	5,0	2	6	2	15,3	14,3
12	10	1	4,4	4,0	2	7	2	20,8	23,2
13	1	1	5,9	5,8	2	9	2	20,7	17,4
13	19	1	5,7	5,7	2	10	2	26,5	25,2
14	4	1	6,3	6,0	2	12	2	13,5	11,1
14	14	1	6,5	6,4	2	14	2	8,8	9,2
16	10	1	5,7	5,7	2	20	2	19,8	19,3
17	5	1	4,8	5,0	2	26	2	9,5	13,5
0	5	2	17,4	16,7	3	0	2	1,1	15,8
0	6	2	16,0	15,1	3	1	2	12,8	11,4
0	7	2	9,0	10,6	3	2	2	17,5	15,5

h	k	l	F Obs.	F Calc.	h	k	l	F Obs.	F Calc.
3	3	2	16	14,3	5	17	2	30,4	31,7
3	4	2	10,7	10,2	6	0	2	21,2	21,2
3	5	2	11,2	9,0	6	1	2	21,2	19,3
3	6	2	11,0	9,8	6	2	2	26,5	23,8
3	8	2	26,7	30,4	6	4	2	25,1	25,4
3	9	2	21,2	21,3	6	6	2	6,6	6,6
3	10	2	8,9	11,7	6	10	2	8,8	9,6
3	11	2	21,7	20,0	6	14	2	13,2	12,5
3	13	2	33,9	35,9	6	16	2	30,4	31,5
3	17	2	15,0	14,5	6	22	2	18,2	18,5
3	23	2	21,2	21,9	7	1	2	21,7	20,1
3	25	2	23,7	23,2	7	3	2	13,5	12,9
4	0	2	15,3	13,8	7	7	2	14,3	13,5
4	2	2	11,2	8,5	7	9	2	10,9	10,3
4	3	2	11,1	12,4	7	13	2	15,0	13,3
4	4	2	14,7	10,1	7	15	2	6,5	8,9
4	6	2	17,2	15,1	8	0	2	5,1	7,2
4	7	2	8,2	7,5	8	2	2	33,9	35,5
4	8	2	26,5	24,5	8	4	2	8,8	8,8
4	10	2	21,7	20,0	8	6	2	10,9	10,8
4	12	2	5,1	8,2	8	8	2	36,9	39,3
4	16	2	13,2	11,8	8	10	2	21,6	20,9
4	18	2	6,5	8,9	8	20	2	17,6	18,0
5	0	2	21,5	26,1	8	26	2	13,8	14,8
5	2	2	17,3	14,8	9	7	2	21,6	21,2
5	3	2	17,2	15,3	9	9	2	15,1	13,8
5	4	2	8,1	9,7	9	13	2	18,8	19,3
5	5	2	16,8	14,5	9	25	2	13,8	14,7
5	6	2	14,8	16,0	10	0	2	6,0	9,0
5	7	2	25,1	24,6	10	2	2	13,2	12,5
5	9	2	13,5	12,2	10	4	2	15,0	13,5
5	11	2	33,9	36,2	10	16	2	21,2	21,5
5	15	2	6,0	9,1	11	1	2	30,4	31,3

h	k	l	F Obs.	F Calc.	h	k	l	F Obs.	F Calc.
11	3	2	6,5	9,6	13	13	2	17,1	17,1
11	7	2	18,8	18,5	14	2	2	17,6	17,3
11	11	2	22,7	22,5	14	8	2	23,7	23,2
11	17	2	23,7	23,1	14	10	2	9,5	12,7
12	16	2	9,5	13,2	17	1	2	13,8	14,5
13	7	2	21,2	21,3					

B - Description de la structure.

Cr_7C_3 se rattache à la série des composés dérivés de la cémentite Fe_3C au même titre que le carbure Fe_5C_2 et le borure Ru_7B_3 . L'environnement métallique du carbone (ou du bore) se présente sous forme de prisme droit à bases triangulaires et constitue la caractéristique commune à ces divers types structuraux. Colloquativement, nous présentons à partir de la remarque précédente, une description comparative de ces structures :

- La structure de la cémentite peut être représentée sous la forme de nappes de prismes alternativement droits et obliques, s'imbriquant les uns dans les autres (Fig. 10-a).

- La structure de Fe_5C_2 est constituée de nappes de prismes identiques à celles de la cémentite et assemblées par paires (Fig. 10-b).

- Dans la structure de Ru_7B_3 l'alternance des prismes droits et des prismes obliques est conservée dans la direction de l'axe c (Fig. 10-c) mais les prismes ne se développent plus sous forme de nappes comme dans les carbures précédents, du fait de la symétrie ternaire introduite par les groupements d'atomes métalliques tétraédriques et octaédriques. Les octaèdres et les tétraèdres forment des chaînes suivant l'axe c, reliées entre elles par les prismes. Autour d'un tétraèdre convergent trois prismes droits ou trois prismes obliques, respectant la symétrie ternaire..

- Dans la structure de Cr_7C_3 , les octaèdres A et B, alternativement décalés de $\frac{c}{2}$ forment des chaînes parallèles à l'axe c. Les distances interatomiques sont indiquées sur les figures 8, 9-a, 9-b et le tableau VII.

Chaque octaèdre est entouré de six tétraèdres (Fig. 3). Les tétraèdres et les octaèdres sont reliés entre eux par des prismes droits contenant l'atome de carbone. Les distances interatomiques dans les différents ensembles octaédriques, tétraédriques et prismatiques sont toutes voisines de $2,60 \text{ \AA}$.

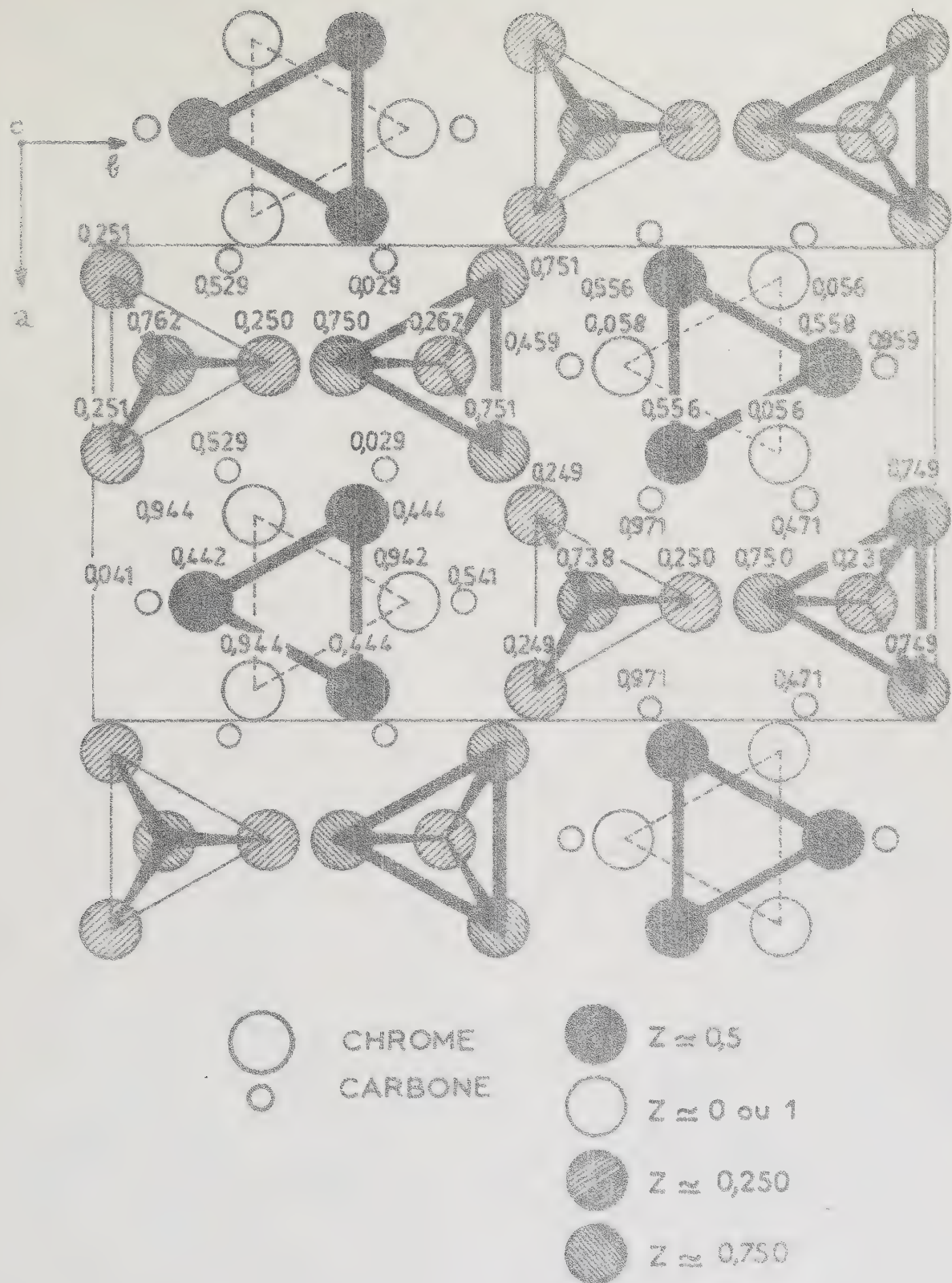


FIGURE 8

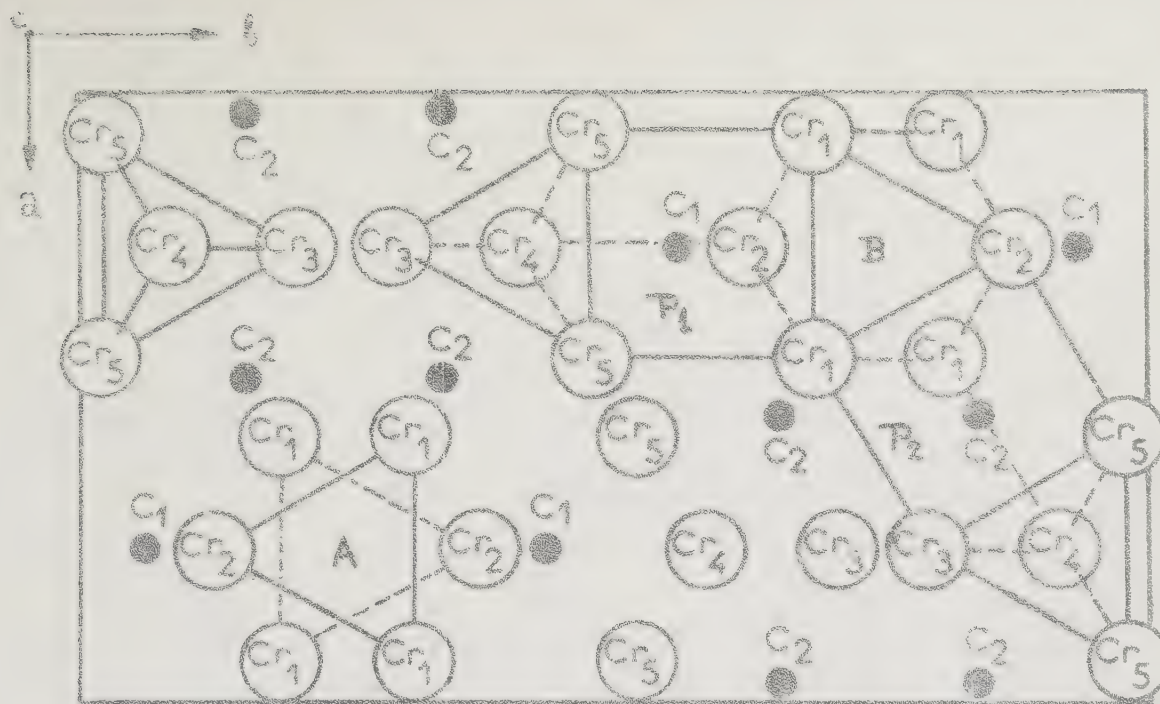


Figure 9 a

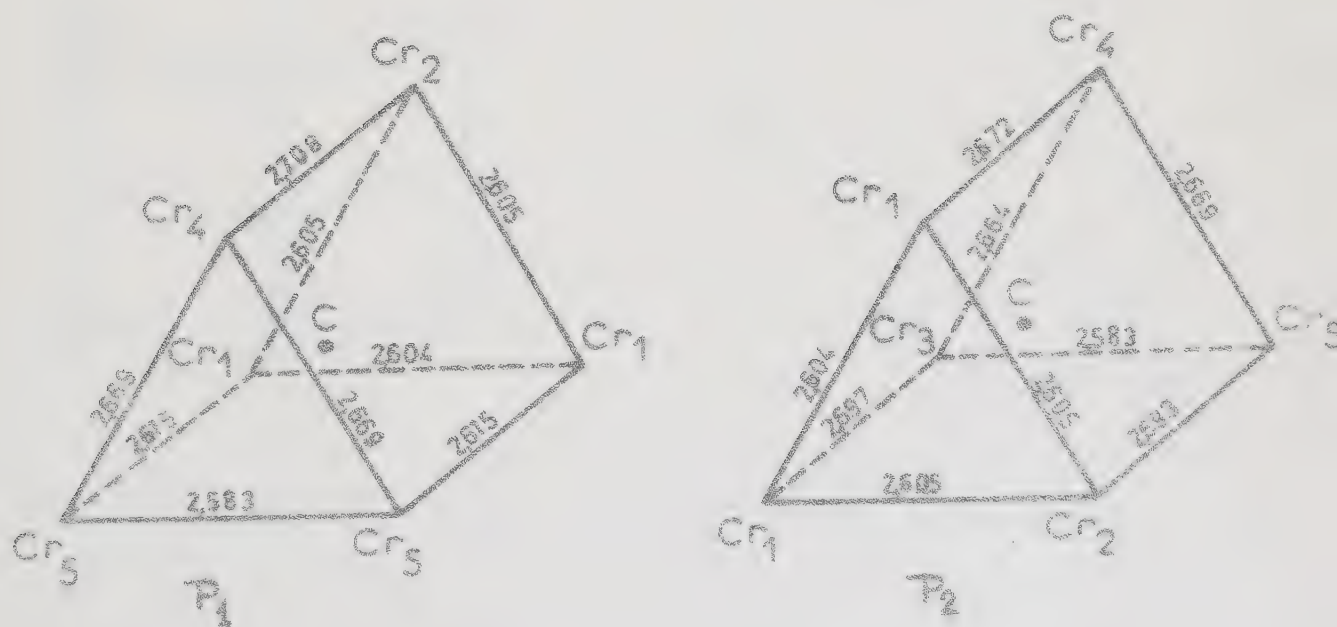
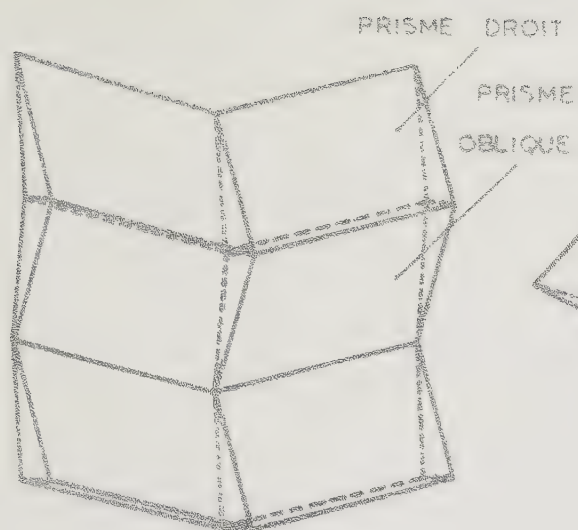
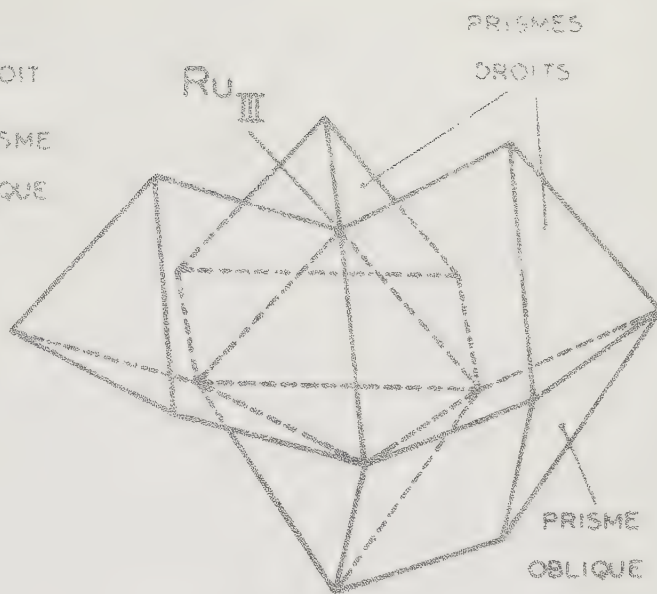


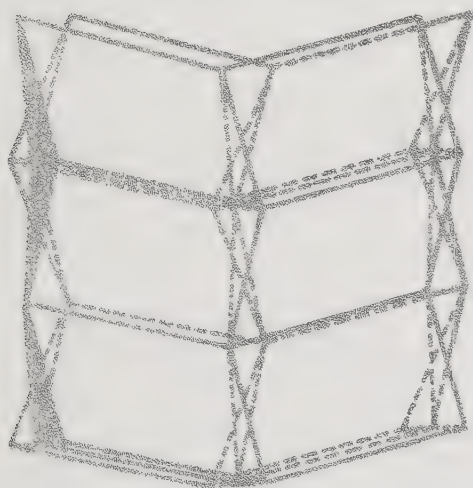
Figure 9 b



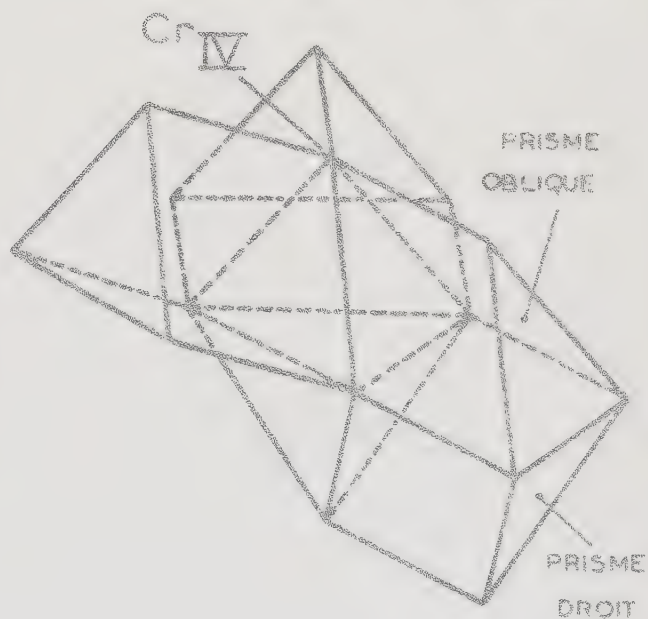
a - STRUCTURE DE Fe_3C



c - STRUCTURE DE Ru_7B_3



b - STRUCTURE DE Fe_5C_2



d - STRUCTURE DE Cr_7C_3

TABLEAU N° 1Distances Cr-Cr et
nombre de proches voisins

Cr ₁ : 12 voisins	(3 Cr ₁ à 2,604 Å
	)
	(3 Cr ₂ à 2,603 Å et 2,732 Å
	)
	(2 Cr ₃ à 2,697 Å
Cr ₂ : 12 voisins	)
	(2 Cr ₄ à 2,672 Å
	)
	(2 Cr ₅ à 2,613 Å
	)
Cr ₃ : 11 voisins	(6 Cr ₁ à 2,603 Å et 2,732 Å
	)
	(2 Cr ₄ à 2,708 Å
	)
	(4 Cr ₅ à 2,693 Å et 2,613 Å
Cr ₄ : 12 voisins	)
	(3 Cr ₁ à 2,697 Å et 2,613 Å
	)
	(3 Cr ₃ à 2,502 Å
	)
Cr ₅ : 11 voisins	(3 Cr ₄ à 2,556 Å et 2,664 Å
	)
	(2 Cr ₅ à 2,583 Å
	)
	(2 Cr ₁ à 2,672 Å
Cr ₁ : 12 voisins	)
	(1 Cr ₂ à 2,708 Å
	)
	(3 Cr ₃ à 2,556 Å et 2,664 Å
	)
Cr ₂ : 12 voisins	(6 Cr ₅ à 2,669 Å et 2,657 Å
	)
	(2 Cr ₁ à 2,613 Å
	)
	(2 Cr ₂ à 2,693 Å ou 2,613 Å
Cr ₃ : 11 voisins	)
	(1 Cr ₃ à 2,583 Å
	)
	(3 Cr ₄ à 2,669 Å et 2,537 Å
	)
Cr ₄ : 12 voisins	(3 Cr ₅ à 2,583, 2,493 et 2,508 Å
	)
	(2 Cr ₁ à 2,672 Å
	)
	(1 Cr ₂ à 2,708 Å

TABLEAU VII (Suite)

Distances Cr-C et
nombre de proches voisins

Cr_1 : 3 voisins	(1 C_1 à 2,049 Å) (2 C_2 à 2,023 Å et 2,029 Å
Cr_2 : 3 voisins	(1 C_1 à 1,974 Å) (2 C_2 à 2,030 Å
Cr_3 : 2 voisins	(2 C_2 à 2,085 Å
Cr_4 : 3 voisins	(1 C_1 à 1,985 Å) (2 C_2 à 2,073 Å
Cr_5 : 2 voisins	(1 C_1 à 2,116 Å) (1 C_2 à 2,081 Å

La structure de Cr_7C_3 (Fig. 8 et 9) est très voisine de la structure de Ru_7B_3 ; la différence essentielle, consécutive à un abaissement de symétrie, tient au fait que l'arrangement des prismes n'adopte plus la symétrie ternaire du tétraèdre (Fig. 10-d et 12).

VIII - Description de la macle.

La figure 11 schématise la macle dans Cr_7C_3 . Les lettres A et B représentent les deux positions des octaèdres mentionnées précédemment (Chap. I, Fig. 3) et déduites l'une de l'autre par la translation $\frac{c}{2}$. Nous pouvons remarquer que la macle intéresse uniquement la disposition relative des octaèdres, la disposition des tétraèdres reste inchangée à la suite de la translation $\frac{c}{2}$ des octaèdres de A en B.

Les individus I, II et III, de symétrie orthorhombique, sont en position de macle : leurs réseaux sont parfaitement symétriques par rapport au plan de composition originel (001). Dans ce plan, la rangée réticulaire $[110]$ du cristal I est rigoureusement commune aux cristaux I et II d'une part et d'autre part, la rangée $[1\bar{1}0]$ de I est commune aux cristaux I et III. Les individus II et III sont en position de macle par rapport au cristal I selon les plans $(1\bar{1}0)$ et (110) qui sont les plans diagonaux de la maille orthorhombique.

Les cristaux de Cr_7C_3 ont une symétrie pseudo-sénaire d'axe $[001]$; il existe une maille multiple pseudo-hexagonale correspondant à l'association de trois individus maclés en étoile.

Une interprétation possible de cette macle du point de vue structural, consiste à considérer le plan de croissance (001) de l'individu I comme plan de composition originel, face sur laquelle croît le germe en position aberrante. Les rangées $[110]$ et $[1\bar{1}0]$ sont les rangées de composition originelle ; les plans (110) et $(1\bar{1}0)$ sont plans de maclage.

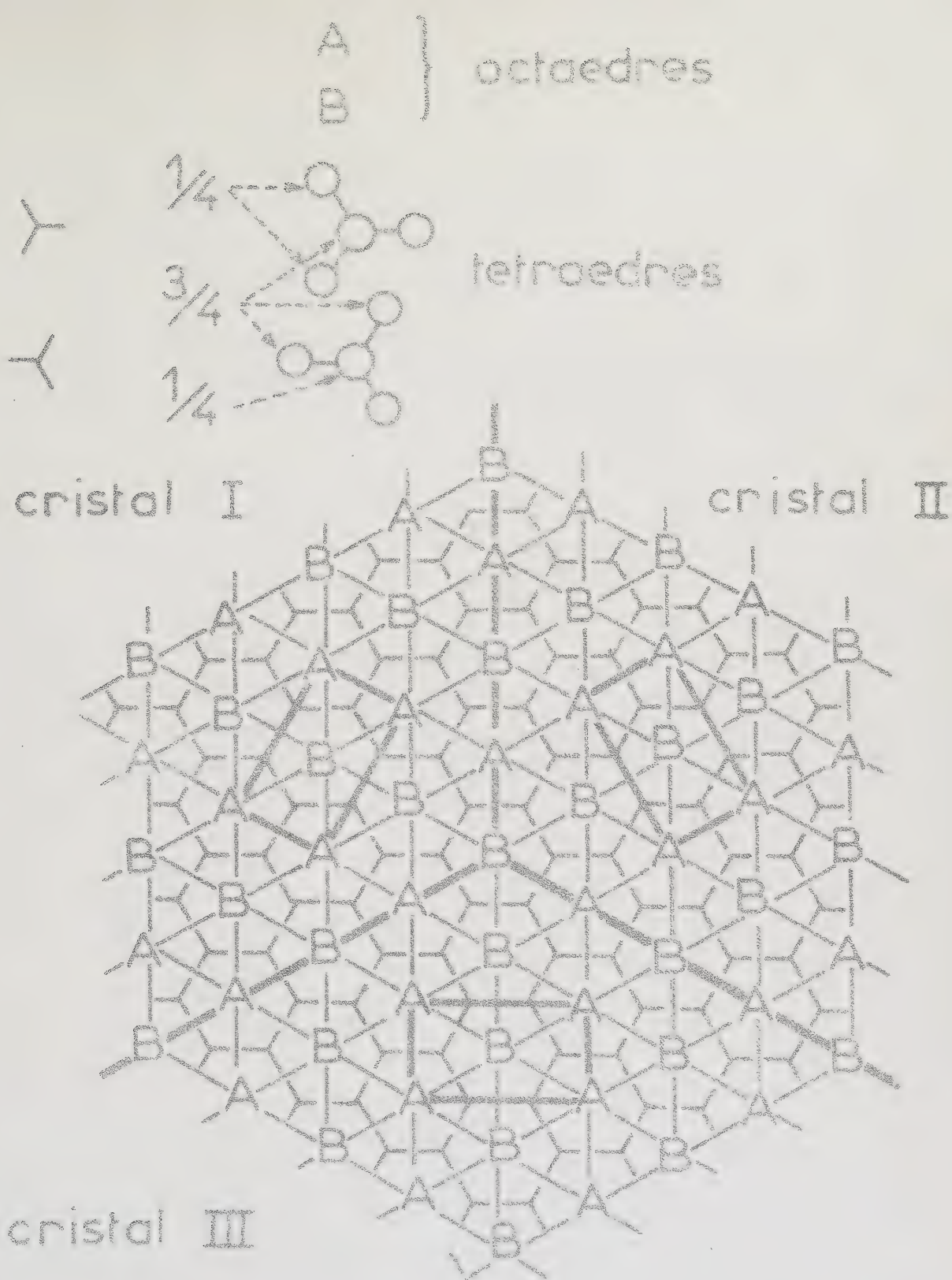


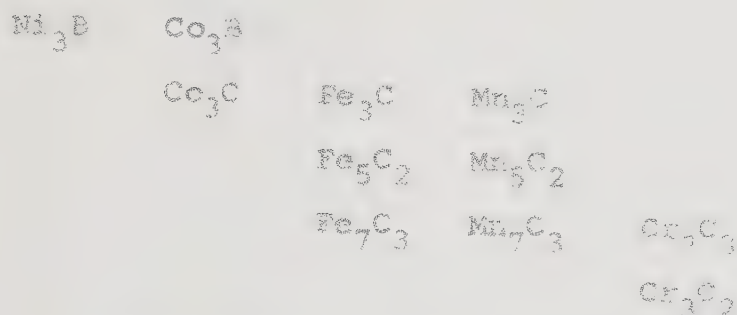
Figure 11
schéma de la macle

IX - Discussion.

La diversité des composés dérivés de la cémentite et leur nombre relativement restreint (Tableau VIII) ont fourni les conditions favorables à l'analyse des facteurs de stabilité : leur stabilité repose sur les deux conditions suivantes (71) :

1 - une condition géométrique : l'élément fondamental dans ces structures, le prisme droit, implique que l'atome interstitiel soit en mesure de déformer fortement les lacunes tétraédriques du métal.

2 - une condition électronique : la déformation précédente implique un accroissement des distances métal-métal du prisme droit et, en conséquence, un relâchement des liaisons métalliques. De ce fait, la stabilité du prisme droit dépendra essentiellement des forces de liaison métal-métalloïde. L'expérience montre que la somme des électrons 3 d et 4 s du métal de transition d'une part et des électrons de "valence" du métalloïde d'autre part, se trouve comprise entre 11 et 13 dans la première série des métaux de transition (73).



Nous sommes amenés à penser que les forces de liaisons métal-métalloïde et la stabilité des structures dérivées de la cémentite sont étroitement liées à la concentration électronique : les forces de liaison métal-métalloïde sont optimales autour d'une valeur particulière de la concentration électronique définie précédemment. Ce schéma interprète les faits expérimentaux : comparativement aux carbures Co_3C , Fe_3C , Mn_3C , les borures Ni_3B et

TABLEAU VIII

Composés dérivés de la cémentite

type Fe_3C Ni_3B (59) Co_3B (60) Pd_3B (60) Co_3C (65) Fe_3C (22) Mn_3C (18) Pd_3Si (60) Pd_3P (61) Al_3Ni (66) Ln_3Co (88) Ln_3Ni (88)type Mn_5C_2 Mn_5C_2 (11) Fe_5C_2 (1) Pd_5B_2 (64)type Ru_7B_3 Ru_7B_3 (62) Rh_7B_3 (63) Re_7B_3 (63)type Mn_7C_3 Mn_7C_3 (4) Fe_7C_3 (2) Cr_7C_3 (55)type Cr_3C_2 Cr_3C_2 (56)

Co_3B présentent en moyenne un électron supplémentaire sur la couche 3 d du métal de transition qui vient compenser la perte d'un électron sur le métalloïde. De même, l'accroissement de la concentration électronique consécutive à l'augmentation de la teneur en carbone se trouve compensé par la diminution du nombre d'électrons 3 d du métal de transition (de Co_3C à Cr_3C_2).

Dans la série des composés intermétalliques Al_3Ni , Ln_3Ni , Ln_3Co , le nickel ou le cobalt se trouve toujours associé à un élément trivalent Al ou Ln comme dans les borures précédents. L'existence de ces antistructures (le nickel se trouve en position interstitielle) montre bien les rôles symétriques joués par l'élément interstitiel et le métal hôte. Il est également remarquable de constater l'inexistence des composés du type cémentite Fe_3B , Al_3Fe ou Ln_3Fe .

X - Comparaison des structures type Ru_7B_3 et Cr_7C_3 .

L'abaissement de symétrie de Cr_7C_3 vis-à-vis de Ru_7B_3 ne peut être mis sur le compte d'un facteur dimensionnel puisque le changement de symétrie ne modifie pas les distances interatomiques, la nature et le nombre des atomes voisins de l'un quelconque d'entre eux ; par contre, des modifications interviennent sur l'orientation relative des liaisons. Compte tenu de la relation électronique mentionnée précédemment, notre attention se porte sur la liaison métal-métalloïde. La disposition non coplanaire des 3 atomes de bore environnants le Ru_{III} (Fig. 2, chap. I ; Fig. 12) le distingue non seulement de son homologue le Cr_{IV} mais également des autres atomes métalliques Cr_{I} , Cr_{II} , Ru_{I} , Ru_{II} , où l'environnement métalloïdique est sensiblement coplanaire.

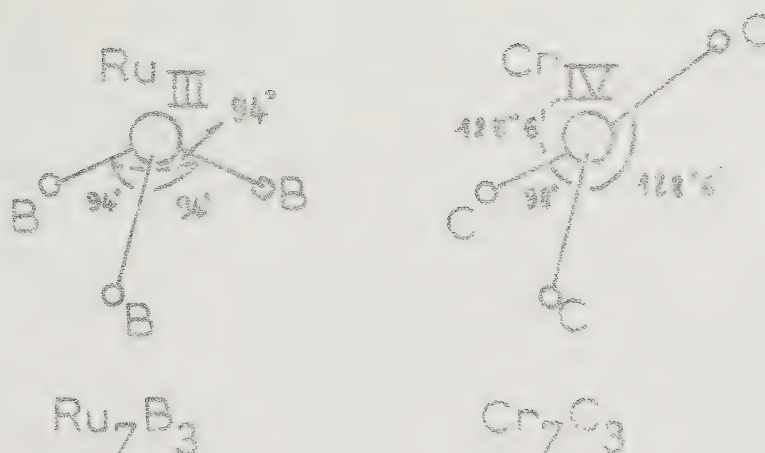


Figure 12

Le rôle de donneur d'électrons du métalloïde vis-à-vis de la bande 3 d du métal de transition est maintenant bien établi à la suite de nombreuses études magnétiques (74)(75)(76). Nous pensons que la nécessité d'une répartition moins localisée de l'apport électronique des trois atomes de carbone à l'atome de chrome IV entraîne l'abaissement de symétrie observé dans le carbure (Fig. 12). La symétrie ternaire peut être respectée dans le cas des borures où l'apport électronique du bore est inférieur à celui du carbone.

XI - Cr_7C_3 , basse température

Nous avons constaté que Cr_7C_3 et les deux autres carbures isomorphes, Mn_7C_3 , Fe_7C_3 , préparés à basse température présentent des imperfections cristallines qui nous sont révélées à la fois sur les clichés de poudre et le diagramme d'un "monocristal" de Cr_7C_3 obtenu par synthèse à une température assez basse (1200°C).

- Diagrammes de poudre.

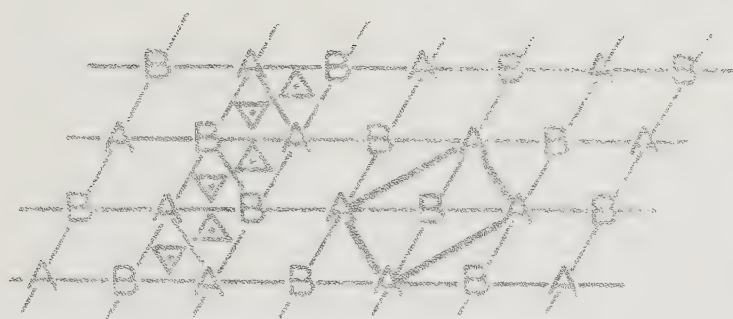
Si l'on compare ces clichés de Cr_7C_3 basse température ($800^{\circ}C$) avec ceux obtenus avec Cr_7C_3 haute température ($1600^{\circ}C$) ("monocristaux" orthorhombiques étudiés ci-dessus) on observe un élargissement des raies et la disparition de certaines d'entre elles de notation hkl avec $l = 2n+1$ et $h + k = 2n+1$ (maille orthorhombique) ce qui nous conduit à indexer cette forme "mal cristallisée" de Cr_7C_3 dans une maille hexagonale ($a = 7,010 \text{ \AA}$) de dimensions voisines de celles de Ru_7B_3 . A la suite de traitements thermiques à température plus élevée, nous voyons apparaître progressivement les raies hkl définies précédemment pour aboutir irréversiblement à un état thermodynamiquement stable correspondant à la forme Cr_7C_3 haute température dont la structure a été décrite précédemment après étude sur "monocristal".

- Diagramme de Weissenberg.

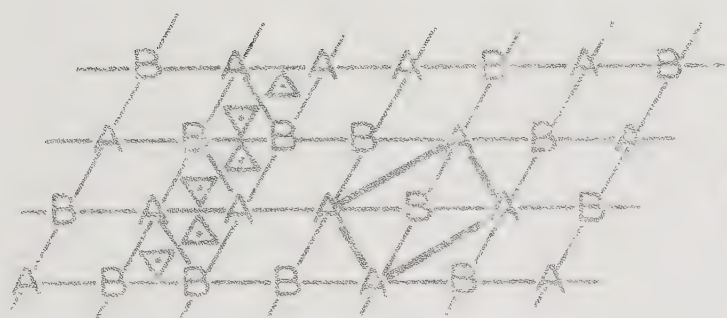
On observe sur le cliché de Weissenberg du "monocristal" préparé à $1200^{\circ}C$, des trainées reliant les réflexions des plans (211) (321) (411) etc... Ceci indique un désordre parallèlement aux plans (110) de la maille orthorhombique. De plus, ces fautes correspondent à une translation de $\frac{c}{2}$ puisque les trainées n'apparaissent que sur les strates impaires. Ceci est d'ailleurs en accord avec les observations récentes de Dyson et Andrews (54) : L'étude des précipités de carbures M_7C_3 formés au cours de recuits d'aciers au chrome vers $700^{\circ}C$ apporte un renseignement important : les fautes d'empilement par translation de $\frac{a}{2}$ ($7,010 \text{ \AA}$) affectent les plans $\{10.0\}$ de la maille hexagonale de Westgren, c'est-à-dire les plans diagonaux $\{110\}$ de la maille orthorhombique. Nous pouvons constater que ces glissements dans les plans diagonaux $\{110\}$ permutent les octaédres A et B, ce qui correspond à l'effet d'une translation de $\frac{c}{2}$. Les distances interatomiques ne sont pas modifiées et la caractéristique fondamentale de ces carbures est respectée : la répartition non symétrique de trois prismes et deux tétraèdres (Fig. 10-d, 12.13).

Ces observations peuvent être interprétées de la manière suivante : la forme de basse température serait alors la structure désordonnée obtenue par la multiplication à l'extrême de ces défauts d'empilement suivant les plans $\{110\}$. Cette hypothèse conduit au désordre de position des octaédres A et B et à leur égale possibilité de présence, en accord avec le fait que la maille est plus orthorhombique mais s'indexe dans une maille hexagonale de dimensions analogues à celles de Ru_7B_3 . Néanmoins, l'ordre à courte distance serait maintenu : chaque tétraèdre serait entouré de deux octaédres A et un octaèdre B ou inversement de deux octaédres B et un octaèdre A (Fig. 13c).

La préparation de monocristaux de la forme de basse température qui permettraient de vérifier cette hypothèse paraît difficile à réaliser par les moyens classiques. Toutefois, il est probable que ce résultat pourrait être obtenu en soumettant un cristal de haute température à un flux de neutrons.



(a) Cr_7C_3
structure
orthorhombique



(b) faute
d'empilement
aux plans
(110)

faute
d'empilement

A } octaèdres décalés d'une demi-
B } période dans la direction de
l'axe c.

Δ -tétraèdres.

(c) Types d'environnement des
tétraèdres



Figure 15

CHAPITRE III

ETUDE MAGNETIQUE DES CEMENTITES AU

CHROME ET AU MANGANESE

INTRODUCTION

Divers travaux ont été consacrés à l'étude des cémentites au manganèse et au chrome (11, 29, 30, 48, 68 à 72). Ils ont été menés pour la plupart sur des cémentites extraites de fontes ou d'aciers par voie électrolytique, ou encore, dans le cas des cémentites au manganèse, préparées par carburation de ferromanganeses. La méthode par carburation appliquée à des alliages fer riches en fer provoque d'importants dépôts de carbone et conduit à des réactions incomplètes. Parmi les caractéristiques magnétiques qui peuvent être déterminées sur ces phases impures, seul le point de Curie peut être mesuré correctement. L'objet de ce travail est la préparation de cémentites pures substituées dans le but de préciser l'effet du chrome et du manganèse sur le moment magnétique.

1 - PREPARATION DE LA CEMENTITE

La cémentite est obtenue à partir d'oxyde de fer Fe_2O_3 par l'action carburante à 550°C d'un mélange $\text{CO} + \text{H}_2$ à 17 % d'oxyde de carbone. L'oxygène et l'hydrogène, très purs, proviennent de l'électrolyse d'une solution de potasse dans une cellule comportant un compartiment cathodique et deux compartiments anodiques. L'oxygène de l'un des deux compartiments anodiques réagit sur du graphite (qualité spectrographique) porté à 1100°C . L'oxyde de carbone formé, mélangé à l'hydrogène provenant du compartiment cathodique passe sur de la tournure de cuivre maintenue à 800°C manière à éliminer les traces d'oxygène. Un séchage des gaz sur CaCl_2 précède la carburation réalisée à 550°C . Après un temps de carburation suffisant, la cémentite préparée par cette méthode ne contient ni fer ou oxydes de fer, ni graphite. Le contrôle de

la pureté des échantillons est effectuée à l'analyse thermomagnétique et par diffraction X.

II - PRÉPARATION DES CÉMENTITES SUBSTITUÉES

A - Mode de préparation

Elles sont obtenues par diffusion sous vide, en présence de silice, à des températures de l'ordre de 750°C , à partir de la cémentite pure, de poudre de manganèse (ou de chrome) très finement broyée et de carbone en quantité calculée.

B - Mécanisme de formation

La préparation des cémentites au manganèse a été mise au point sous contrôle thermomagnétique.

1) La cémentite additionnée de manganèse et de carbone est soumise tout d'abord à un traitement thermique de 6 heures vers 575°C . L'analyse thermomagnétique montre la décomposition de la cémentite en ferrite et carbone. Un traitement prolongé à cette température ne modifie plus les propriétés magnétiques de l'échantillon.

2) Le mélange précédent est porté à 750°C . Dans ces conditions, la ferrite se combine au manganèse et au carbone et donne en quelques heures une cémentite substituée. Les cémentites substituées ont été obtenues après de nombreux essais infructueux. La mise au point de leur préparation s'est révélée laborieuse. La décomposition initiale de la cémentite à une température trop élevée ne permet plus d'obtenir de cémentite substituée malgré des temps de recuit de plusieurs semaines.

Une interprétation de ces phénomènes n'apparaît pas clairement ; ils peuvent être liés à l'instabilité thermique de la cémentite pure, à un possible grossissement de la ferrite, ou au rôle joué par le manganèse dont la vitesse de diffusion varie rapidement avec la température.

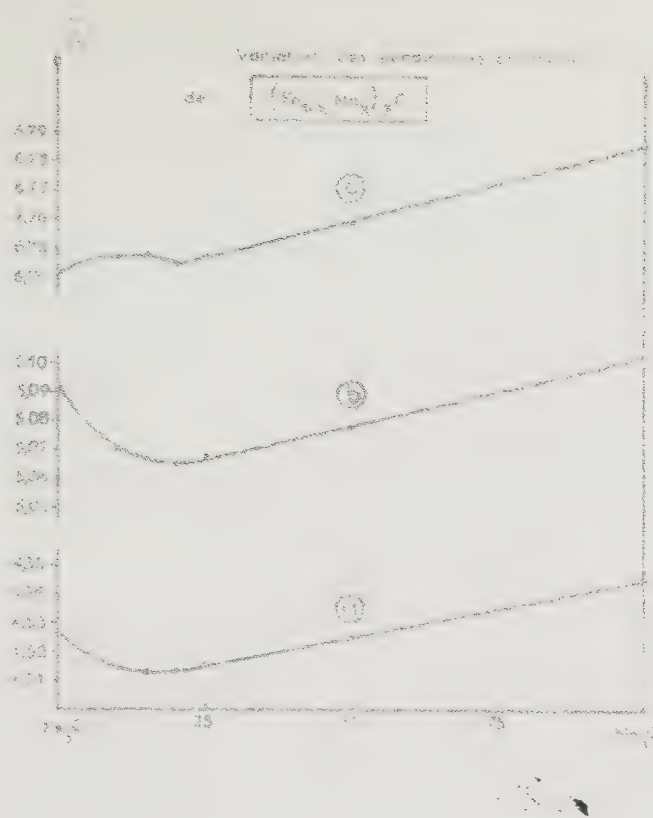


Figure 15

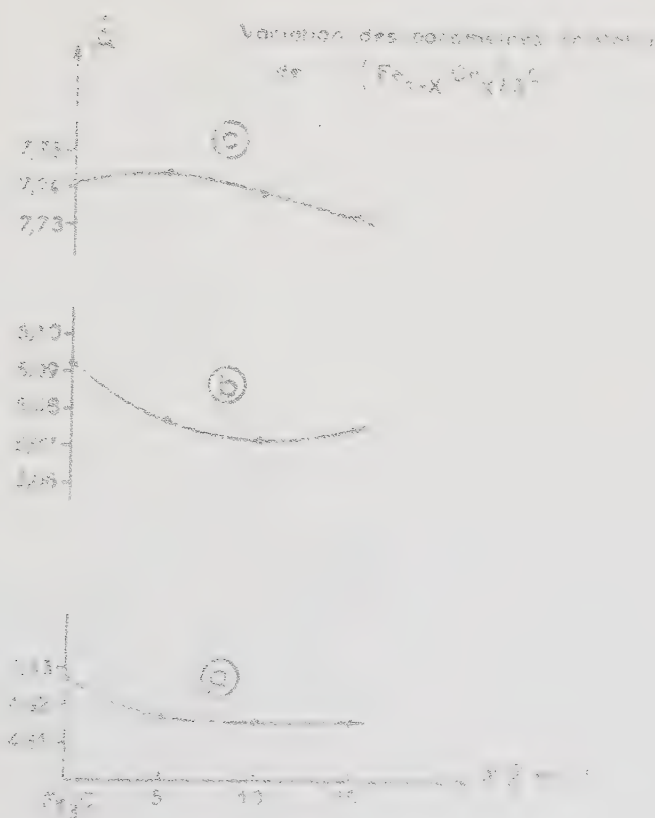


Figure 16

III - ETUDE DES CEMENTITES SUBSTITUEES AU CHROME ET AU MANGANESE.

A - Etude cristallographique.

Elle est réalisée au moyen d'une chambre Seeman-Rohli, utilisant le rayonnement λ_{Cu} du chrome. Le silicium sert d'étalon interne. Le manganèse et le chrome ont des effets opposés sur les paramètres de la cementite. Dans les deux cas, il y a d'abord diminution des paramètres a et b puis augmentation (Fig. 15 et 16) tandis que le paramètre c varie de sens inverse des paramètres a et b.

Variation des paramètres cristallins									
at %		0	5	10	15	20	25	50	100
Mn	a	4,527	-	4,504	4,512	4,513	4,516	4,526	4,545
	b	5,092	-	5,070	5,067	5,065	5,069	5,078	5,103
	c	6,741	-	6,747	6,748	6,745	6,748	6,759	6,797
Cr	a	4,527	4,517	4,516	4,516	-	-	-	-
	b	5,092	5,077	5,072	5,075	-	-	-	-
	c	6,741	6,744	6,739	6,733	-	-	-	-

B - Etude thermomagnétique.

L'évolution des températures de Curie en fonction des substitutions en manganèse et chrome est suivie à la balance thermomagnétique (Fig. 17). La courbe de la température de Curie varie linéairement avec le taux de substitution.

Variation de la température de Curie						
At %	0	5	10	15	20	25
Mn	214°C	-	58°C	-48°C	-136°C	-186°C
Cr	214°C	124°C	38°C	-65°C	-	-

C - Moment magnétique de la cémentite substitué

1) Description de l'appareillage

L'appareil de mesure de moment magnétique par induction utilisé est construit sur le modèle mis au point par le Dr. J. Pauthenet. Le produit à analyser est placé dans l'entrefer de l'électroaimant à des champs magnétiques pouvant atteindre 26.000 G. Son extraction brutale hors d'un bobinage placé suivant l'axe des pièces polaires induit une quantité d'électricité qui est enregistrée sur un oscilloscope et un galvanomètre balistique. Compte tenu d'une correction d'inductance inductives, le signal obtenu est proportionnel au moment magnétique. Un échantillon de fer purifié par zone fondue sert à l'étalonnage.

Le champ interne de l'échantillon est donné par :

$$H_{\text{externe}} = H_{\text{interne}} + H_{\text{démagnétisant}}$$

Le champ démagnétisant est fonction du moment magnétique et des caractéristiques dimensionnelles de l'échantillon. Il peut être calculé connaissant ces paramètres. Le moment magnétique

à champ interne infini est obtenu par extrapolation de la droite $\sigma_{H \rightarrow \infty} = f(\frac{1}{H_i})$. L'extrapolation à 0 K suivant une loi d'approche en T^2 est déduite de mesures obtenues à diverses températures.

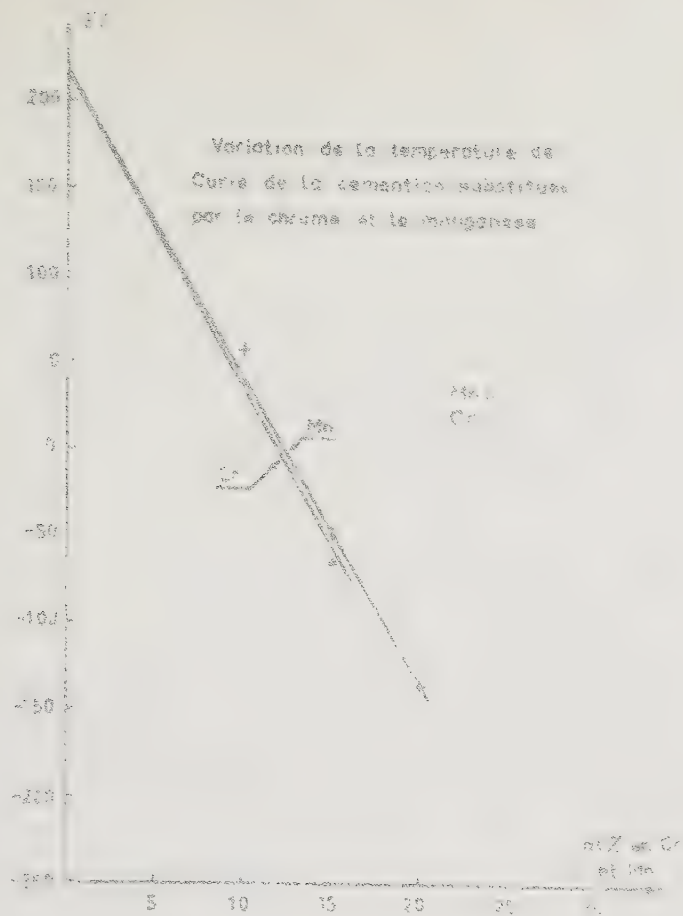


Figure 17

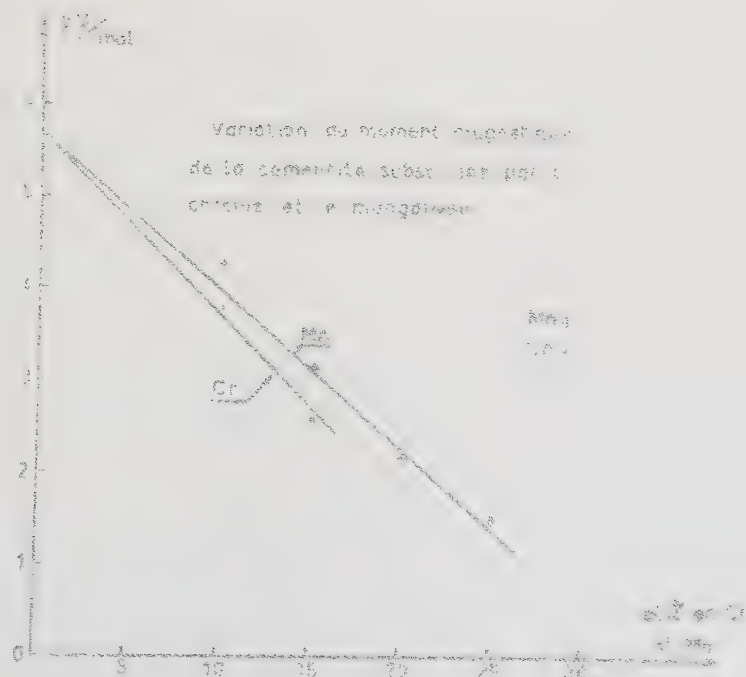


Figure 18

Variation du moment magnétique en fonction de la substitution en Mn et Cr						
At %	0	5	10	15	20	25
Mn	5,625	-	4,74	3,13	2,16	0,00
Cr	5,625	4,66	3,76	2,56	-	-

2) Variation du moment magnétique

Le moment varie linéairement en fonction de la substitution en manganèse et en chrome (Fig. 18). La variation comparative à la substitution d'un atome de Mn est de 3,7 μ_B ; rapportée à un atome de Cr elle est de 5,6 μ_B .

IV - CONCLUSIONS

Les paramètres cristallins de la célestine varient non linéairement au cours de la substitution de Fe par le manganèse et le chrome.

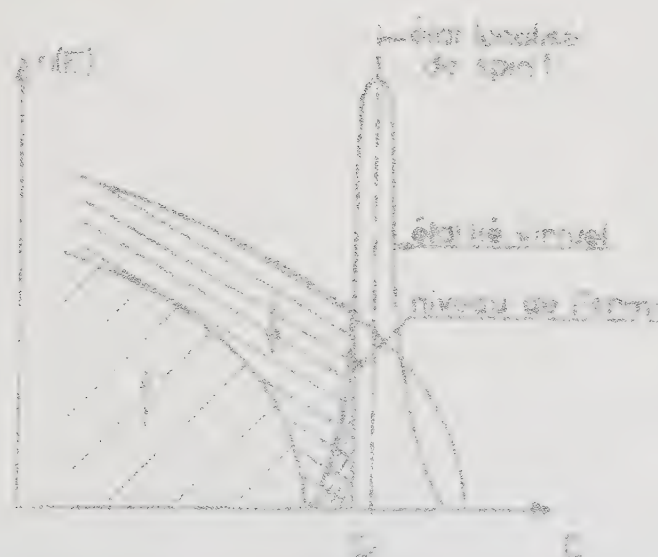
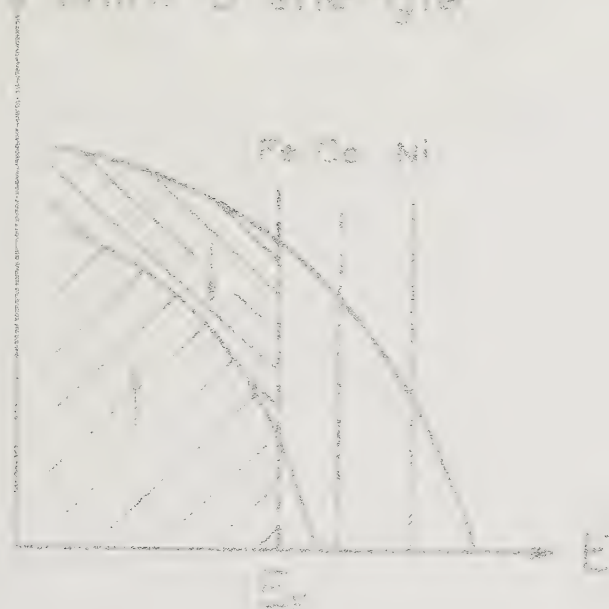
Le changement d'allure dans la variation des paramètres cristallins s'explique par la différence des coefficients de dilatation dans l'état ferromagnétique et l'état paramagnétique.

La substitution par le manganèse et le chrome agit fortement le moment magnétique de la célestine.

V - INTERPRETATION DES PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DES CÉLÉSTINES SUBSTITUÉES AU MN ET AU CR

L'étude systématique des propriétés magnétiques des célestines solides entre les bornes des mélanges de célestine et de Mn a été menée assez récemment au laboratoire de physique de Strasbourg (75) (77). Elle confirme le rôle des éléments

Densité d'états par unité d'énergie



niveau de bande des valences $\epsilon_{val}, \epsilon_{val}^0$
 $\epsilon = \epsilon_{val}, \epsilon_{val}^0$ (à partir de ϵ_{val}^0)

Ces alliages comportent l'un des éléments précédents -
l'élément moins riche en électrons : d Ti, V, Cr, Mn. Fried-
a proposé une structure de bande avec formation d'états liés
virtuels (92) (93) (Fig. 25). Selon cette théorie la perturbation
introduite par l'élément de valence atomique plus faible est
répulsive pour certains localement des états liés π^* et les
met au-dessus du niveau de Fermi. Ces états se vident alors de
la demi-bande d $\frac{1}{2}$ incommensurablement remplie et retournent leur
La variation du moment est donc de $2 \mu_B$ par électrons retirés.
population totale de ces niveaux étant de 5 électrons, la dimi-
nution correspondante sera de $10 \mu_B$

d'où : $\Delta M = - (\frac{1}{2} N + 10) C$ (1)
C : concentration en élément
substitué

Cette théorie explique la forte variation positive
observée dans les alliages Co-Cr, Ni-Cr, Co-Mn, Ni-V
(Fig. 21). Cependant, son application au cas des borures a
donné une modification sensible de (77) à des effets de champ
cristallin ou de relaxation avec la bande de conductibilité.
l'état lié serait élargi en état lié virtuel non complètement
vidé. Par une démarche inverse, le nombre N des états retirés
la bande d est alors défini de la variation du moment magné-
tique.

La formule (1) devient :

$\Delta M = - (\frac{1}{2} N + 10) C$ (2) avec N inférieur à 5

d'où

$N = \frac{1}{C} (\frac{\Delta M}{-2} - 10)$

Les valeurs de N relatives à Fe_{1-x}B déterminées par Madame
Cadeville en mesurant le moment magnétique sont rassemblées dans
le tableau 22.

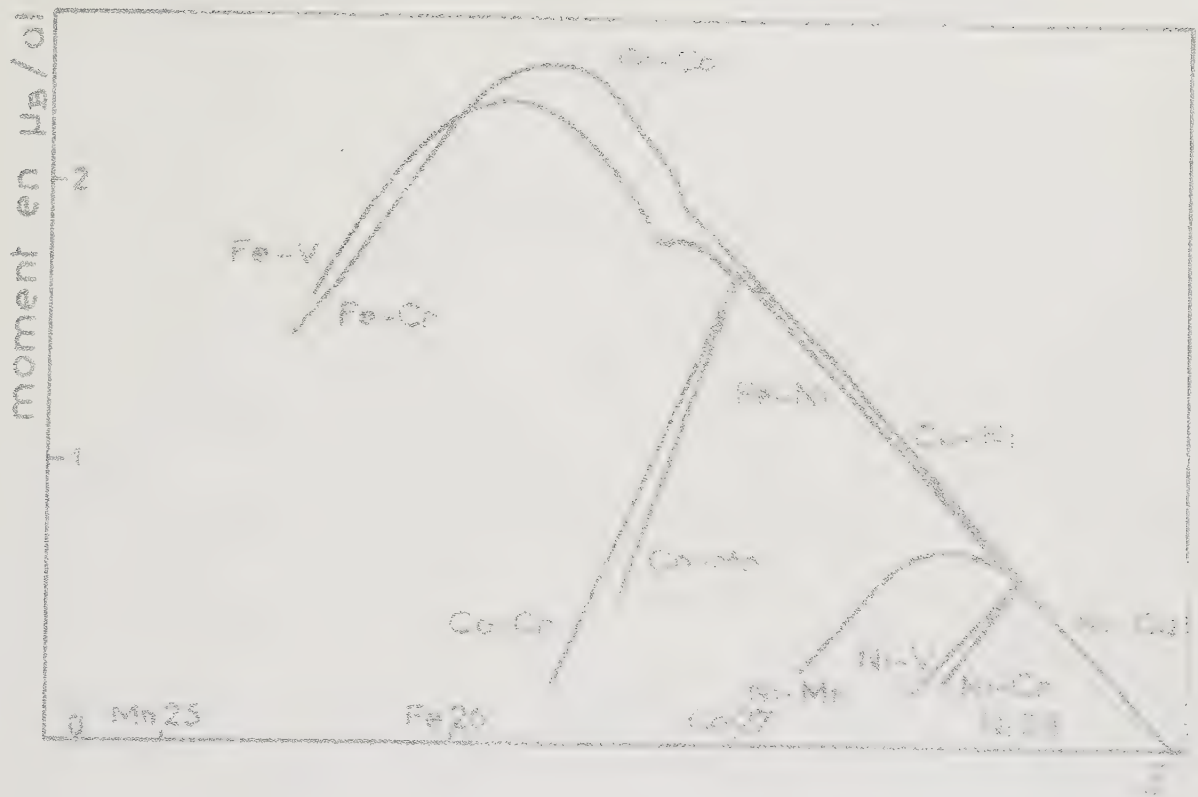


Figure 21

TABLEAU IX

Elément dissous	$\frac{\Delta M}{C}$	ΔZ	N
Mn	2 à 3	- 1	1,5 à 2
Cr	4 à 5	- 2	2 à 3,5
V	6 à 7	- 3	4,5 à 5
Ti	5 à 6	- 4	1,5 à 2

Elle déduit d'autre part (76) la contribution électronique que du bore à la bande 3 d de la valeur du moment de la Fe_2O_3 sachant que le nombre de trous dans la bande 3 d du fer est de 1,84 (84), soit une contribution de $2,8 - 1,84 = 0,96$ électron par atome de fer. La contribution du bore dans le Fe_2O_3 sera donc de $0,96 \times 2 = 1,8$ électron.

Nous avons appliqué le schéma précédent au cas de Fe_2O_3 ce qui nous a permis de déterminer le nombre x et la contribution électronique du carbone. Le moment magnétique de la cémentite est de $1,85 \mu_B$ par atome de fer (87). L'apport électronique de carbone serait de :

$$2,8 - 1,85 = 0,95 \text{ électron par atome de fer}$$

soit

$$2,85 \text{ électrons par atome de carbone.}$$

Les valeurs de N relatives à Fe_2O_3 déduites des mesures de moment magnétique sont :

Elément dissous	$\frac{\Delta M}{C}$	ΔZ	N
Mn	5,7	- 1	3,35
Cr	5,6	- 2	4,3

On remarque que la variation du moment magnétique des carbures obéit aux lois de variation du moment magnétique dans les sources ou les alliages correspondants. Le nombre d'électrons soustraits N augmente avec Z car l'énergie de répulsion est d'autant plus grande que le nombre atomique de l'élément substitué est plus élevé, ce qui diminue la contribution de l'élément constituant la matrice. Bien que l'apport électronique du métal par atome de fer soit sensiblement identique dans Fe_3C et Fe_3B , le nombre d'électrons soustraits est beaucoup plus important dans le cas du carbone. A ce titre, le carbure se rapproche davantage du cas idéal défini par la relation (1).

CONCLUSIONS

- L'évolution thermique de Cr_7C_3 d'une forme dite de basse température vers une forme dite de haute température a été mise en évidence. Elle est en tous points identique à l'évolution de Mn_7C_3 mais elle intervient à des températures plus élevées, de 1200°C à 1800°C , en accord avec le caractère réfractaire de Cr_7C_3 .

- L'analogie de structure des deux carbures Cr_7C_3 et Mn_7C_3 a été établie par une étude sur monocristaux au cours de laquelle nous avons pu confirmer la maille rhomboédrique et préciser le schéma structural proposé par Bouchaud et Fruchart. Il en résulte que la maille rhomboédrique proposée par Desgrieux est inexacte.

- Nous avons établi que le carbure Cr_7C_3 appartient au groupe d'espace $R\bar{3}m$:

$$\begin{aligned} a &= 7,010 \text{ \AA} \\ b &= 12,142 \text{ \AA} \\ c &= 4,526 \text{ \AA} \end{aligned}$$

- L'analyse comparative des motifs cristallins des carbures de Ru_7B_3 et Cr_7C_3 nous a amené à penser que les liaisons métal-métalloïdes sont à l'origine du changement de système qui différencie les deux types structuraux.

- La forme dite de basse température possède deux configurations cristallines, confirmées récemment par les observations de Dyson et Andrews en diffraction électronique.

- Les renseignements obtenus sur ces carbures par diffraction X et par diffraction électronique permettent de proposer un schéma de l'évolution thermique des carbures Cr_7C_3 et Mn_7C_3 .

- Enfin, l'étude magnétique des carbures au manganèse et au chrome nous a montré que l'évolution des propriétés magnétiques des carbures obéit aux lois établies à l'égard des borures et des alliages correspondants.

RESUME

1. - J.P. SENATEUR, P. FRUCHART, A. MICHEL
C.R. Acad. Sc. 1961, 255, 1415
C.R. Acad. Sc. 1961, 256, 1415
2. - R. FRUCHART, J.P. SENATEUR, J.P. BOUCHAUD
C.R. Acad. Sc. 1963, 260, 913
C.R. Acad. Sc. 1963, 260, 913
3. - J.P. SENATEUR, A. SPINAT, P. FRUCHART
Colloque International du C.T.R.C. - 1963, 1963, 127
Colloque International du C.T.R.C. - 1963, 1963, 127
4. - J.P. BOUCHAUD, R. FRUCHART
C.R. Acad. Sc. 1963, 260, 913
5. - J.P. BOUCHAUD et R. FRUCHART
These Bouchaud 1963
6. - KRAEMER
Arch. Eisenhüttenwes. 1950, 21, 13
7. - CARROLL, PARKIN, FLETCHER et SWELL
Metall. 1954, 101, 130
8. - STADTMAYER et GREGG
Metall. 1953, 100, 411
9. - R. FRUCHART et J.P. SENATEUR
C.R. Acad. Sc. 1964, 258, 3011
10. - STADTMAYER et MITTS
Met. Trans. 1962, 15, 271
11. - J.P. BOUCHAUD
Met. Trans. 1963, 16, 271
12. - J.P. BOUCHAUD
Met. Trans. 1963, 16, 271
13. - R. FRUCHART, J.P. SENATEUR et A. MICHEL
C.R. Acad. Sc. 1968, 266, 1091

- 14 - KIDO
Sci. Rpt. Tohoku Un. 1920, 9, 305
- 15 - WESTGREN et PHRAGEN
Kunpl. St. Vet. Acad. Handl. 1926, 5, 3
- 16 - WESTGREN, PHRAGEN et JONSSON
J. Ir. Steel Inst. 1929, 117, 225
- 17 - WESTGREN
Jernkont Ann. 1937, vol. 1, 7, 103
- 18 - JACOBSON et WESTGREN
Z. Phys. Chem. 1933, 5, 23, 181
- 19 - WESTGREN et PHRAGEN
Jernkont Ann. 1935, 118, 231
- 20 - VONEL et DORING
Arch. Eisenhüttenw. 1935, 9, 247
- 21 - GEMANN
Jernkont Ann. 1944, 128, H 1, 13
- 22 - GOLDSCHMIDT
J. Ir. Steel Inst. 1948, 145, 145
- 23 - YIC et PERSSON
J. Ir. Steel Inst. 1954, 172, 32
- 24 - PICON et FLAHAUT
C.R. Acad. Sc. Fr. 1957, 145, 52
- 25 - PICON et FLAHAUT
C.R. Acad. Sc. Fr. 1957, 245, 244
- 26 - PICON et FLAHAUT
XVIème Congrès Int. Chimie PARIS, 1957, 101
- 27 - A. WESTGREN et G. PHRAGEN
Z. Physik. Chem. 1922, 107, 1-21
- 28 - MEYER
Z. Krist. 1937, 97, 141-169
- 29 - LIPSON et PETCH
J. Ir. Steel Inst. London 1940, 2, 91

- 20 - S.J. FARNSHA et G.A. JEFFREY
Acta Cryst. 1968, 14, 462
- 21 - FLEISMAN
U. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1928, 61, 1190
- 22 - BRILL et MARK
Z. Phys. Chem. 1931, 143, 343
- 23 - FIDMER et LAIR
Geseam. Abh. Kshic 1939, 8, 255
- 24 - BARK et JESSEN
Ann. Dtsch. Chem. Ges. 1933, 66, 1932
- 25 - K. HAGE
Z. Kristallogr. 1944, 89, 92
- 26 - JACQ
Proc. Roy. Soc. London 1949, 195, 500
- 27 - JACQ
Communication privée 1968
- 28 - KRASTNIK et ALICIK
J. Amer. Chem. Soc. 1950, 72, 1042
- 29 - WAGEN et SOXART
An. Mineralogist. 1962, 47, 1422
- 30 - VERBETIN et SNEYMAN
Inorg. Chem. 1964, 3, 8, 844
- 31 - LOUW, VAN DER BERG, FERREIRA et PIENKAP
J. Amer. Chem. Soc. 1964, 79, 5898
- 32 - D. HELDENSTEIN, J. STUCKEY et H.E. WOODS
Nature 1946, 157, 518
- 33 - K.H. JACK
Acta Cryst. 1960, 3, 372
- 34 - F.M. CORN, L.J.E. HOFER et H.C. DEVLIN
J. Amer. Chem. Soc. 1949, 71, 189
- 35 - J.C. TRILLAT et S. CHENET
Ann. Mat. 1951, 46, 256

- 48 - S. CASTANI et J. NISHITANI
Nippon Kuzoku Gakkaishi 1956, 20, 8, 240
- 49 - T. SAPO et T. NISHITANI
Nippon Kuzoku Gakkaishi 1957, 21, 8, 247
- 50 - LORAIN et TILLOT
Thèse de stage, ALGER, 1961
- 51 - MOISSAN
C.R. 1934, 119, 125
C.R. 1937, 125, 339
- 52 - REICHARDT et KRASINSKI
Z. Naturforsch. 15, 1960, 290-300
- 53 - MONNIER, LACUS et RIVIERE
C.R. Acad. Sc. Paris 1960
- 54 - R. FREIMANN et P. SAUTAGARD
Z. Anorg. Chem. 179, 1961, 247-254
- 55 - G. GRAFTS et J.M. LAMET
Trans. AIME 1949, 148, 257-257
- 56 - DYSON et ANDREY
J. Br. Steel Inst. 1942
- 57 - S. FRUCHART et A. ROUAULT
Ann. Chim. 1959, 5, 1, p. 143-146
- 58 - H. MOISSAN
C.R. 1993, 120, 147
Ann. Chim. et Phys. 1996, 9, 559
- 59 - D. SUNG et T. FEHR
Z. Anorg. Chem. 1913, 141, 27-48
- 60 - LACUS, RIVIERE et MONNIER
C.R. Acad. Sc. Paris 1957, 264, 1031
- 61 - S. FRUCHART et A. MICHEL
C.R. 1957, 265, 161
- 62 - E. ARONSON et S. SANCHEZ
Ann. Chim. 1962, 10, 103

- 51 - L. G. H. FRIEDMAN, E. FRUCHART et A. MICHEL
C.R. Acad. Sci. Paris 1961, 252, 3263
- 52 - B. ARONSSON
Acta Chem. Scand. 1959, 13, n° 1
- 53 - B. ARONSSON, E. GUNBERG et J. ASELIN
Acta Chem. Scand. 1960, 14, 733-741
- 54 - STEINBERG
Acta Chem. Scand. 1961, 15, n° 4, 801 A 1961
- 55 - J. BOIS et F. RILLET
C. R. Acad. Sci. Paris 1914, 88, 430
- 56 - THOMAS et LANGE
Phil. Mag. 1937, (7) 25, 1943, 118
- 57 - H. G. GROSSER et A. C. LARSON
Acta Cryst. 1961, 15, 1225
- 58 - C. CHEVIGNARD et A. PORTEVIN
C.R. Acad. Sci. Paris 1925, 180, 1492
- 59 - B. C. HALL, E. S. DAVENPORT et W. S. WARRING
Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng. 1932, 100, 228
- 60 - S. YOSHIZAKI
Sci. Rep. Inst. Jap. 1954, VI, 469
- 61 - T. SATO, H. KANEKO et T. NISHIZAWA
J. Jap. Inst. Metals 1958, 19, 445
- 62 - M. F. DUNN, D. COX et L. SWELL
Trans. Am. Soc. Metals 1966, 236, 1342
- 63 - J. BUCHART, A. M. BLANC, E. FRUCHART, J. P. BOUCHARD et
J. P. SERRATIER
Comptes Rendus 1961
- 64 - E. FRUCHART, A. M. TRIQUETI et R. FRUCHART
Acta Chem. 1964, 9, 243
- 65 - J. BUCHART, A. M. BLANC, E. FRUCHART, J. P. BOUCHARD et
J. P. SERRATIER
Comptes Rendus 1965, 95

- 76 - M.C. CADEVILLE
Thèse STRASBOURG 1965
- 77 - M.C. CADEVILLE, E. DANIEL et A.J.P. MEYER
Colloque International sur les dérivés semi-métalliques,
Orsay 1965
- 78 - NICHOLSON
J. Metals 1957, 9, 1
- 79 - JUZA
Advances in inorganic and Radiochemistry 1966, vol. 9
- 80 - LUNDQUIST, MYERS et WESTIN
Phil. Mag. 1962, 7, 1187
- 81 - N.F. MOTT et H. JONES
Metals and Alloys, Oxford 1936
- 82 - J. FRIEDEL,
Il Nuovo Cimento , Suppl. au vol. VII, 1958, p. 287
- 83 - J. FRIEDEL
J. Phys. Rad. 1962, 23, 501
- 84 - M.C. CADEVILLE et WENDLING
Physics Letters 1965, 19, 182
- 85 - J.P. SENATEUR
Thèse PARIS 1967
- 86 - V.F. NOVY, R.C. VICKERY et E.V. KLEBER
Transactions of the Metallurgical Society of AIME 221 (1961)58
- 87 - K.H.J. BUSCHOW
Zeitschrift für Metallkunde 1966, 57, 728
- 88 - R. LEMAIRE et D. PACCARD
Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristall. 1967, XC, 311

